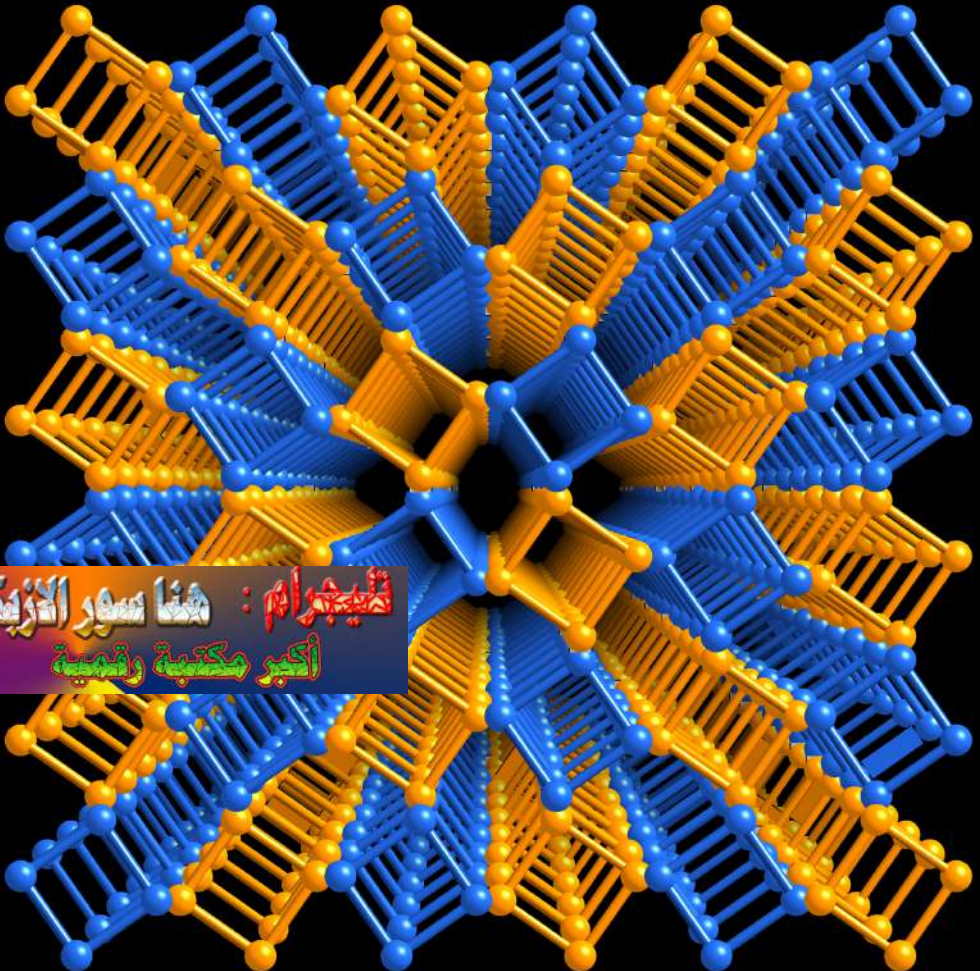


# روعة التماثل في الكيمياء

## مقدمة مختصرة

محمد صبري أحمد عبد المطلب



تأليف: شمس الدين الزكي  
أكبر مكتبة رقمية

أهم جزيئات علي تيجرام

باصنفون

هنا سحر الازليكة

مواقع في بحر الكتب

قناة مصر الثقافية والفنية

# روعة التماثل في الكيمياء

مقدمة مختصرة

تأليف

أ. د. محمد صبري أحمد عبد المطلب



## روعة التماثل في الكيمياء

محمد صبري أحمد عبد المطلب

الناشر مؤسسة هنداوي

المشهرة برقم ١٠٥٨٥٩٧٠ بتاريخ ٢٦ / ١ / ٢٠١٧

يورك هاوس، شبيث ستريت، وندسور، SL4 1DD، المملكة المتحدة

تليفون: ٨٣٢٥٢٢ ١٧٥٣ (٠) ٤٤ +

البريد الإلكتروني: hindawi@hindawi.org

الموقع الإلكتروني: <https://www.hindawi.org>

إنَّ مؤسسة هنداوي غير مسئولة عن آراء المؤلف وأفكاره، وإنما يعبّر الكتاب عن آراء مؤلفه.

تصميم الغلاف: إيهاب سالم

الترقيم الدولي: ٦ ١٠٧٦ ١٠٢٧٣ ١ ٩٧٨

صدر هذا الكتاب عن مؤسسة هنداوي عام ٢٠١٥.

جميع حقوق النشر الخاصة بتصميم هذا الكتاب وتصميم الغلاف محفوظة لمؤسسة هنداوي.

جميع حقوق النشر الخاصة بنص العمل الأصلي محفوظة للسيد الدكتور محمد صبري أحمد عبد المطلب.

## المحتويات

٧	إهداء
٩	مقدمة
١٣	١- التماثل في الأشكال الهندسية
١٣	- الأشكال الهندسية للجزيئات الكيميائية
١٥	- عناصر التماثل وعمليات التماثل
٤٣	٢- التمثيل الرقمي لعمليات التماثل وجداول سمات المجموعات
٤٣	- لماذا؟
٤٤	- التمثيل الرقمي لعمليات التماثل
٥٣	٣- تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء
٥٣	- مقدمة
٥٣	- الأوربيتالات الذرية
٥٨	- بناء الأوربيتالات المهجنة
٦٩	- طيف الأشعة تحت الحمراء، وإزاحة رامان
٧٩	قائمة لبعض جداول السمة للمجموعات ذات النقطة
٨٥	معجم المصطلحات وفهرس
٨٩	بعض المراجع العلمية



## إهداء

إلى أفراد أسرتي:

أ. د. إنتصارات محمد حسن الشبكي، د. نجوى عبد المطلب،  
د. يسرا عبد المطلب، د. محمد عبد المطلب، د. أحمد هندراوي.

وإلى حفيداتي:

ياسمين، ومي، وليلى، ونور.

وإلى جميع أفراد مدرستي العلمية.





## مقدمة

ينتاب الفضول كثيرًا من المهتمين بالعلم عندما يشاهدون رموزًا وأكوادًا مثل:

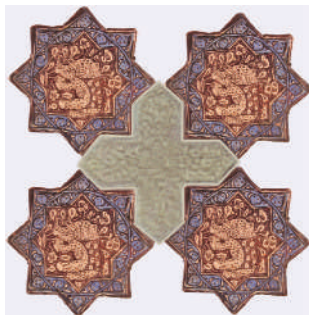
$$a_{1g}, t_{2u}, C_s, D_{3h}, C_{2v}, \dots$$

ولا يعرفون لها معنى. والكثير من دارسي علوم الكيمياء والفيزياء فاتتهم معرفة أهمية التماثل بالنسبة إلى الجزيئات الكيميائية، وما تمثّله من قيمة للروابط والأشكال الهندسية والخصائص الطيفية.

وهذا الكتاب موجّه إلى كل من يعشق جمال التماثل بصفة عامة؛ فالجمال من حولنا نراه في إبداع الفنان القدير؛ في العمارة والفن الإسلامي، في النبات والحيوان والحشرات، والإنسان (بعض الأمثلة موضحة في الصورة (انظر صفحة ١٠)). فلا يحتاج القارئ إلى معرفة مسبقة بعلوم الكيمياء أو الفيزياء أو حتى الرياضيات. والكتاب موجّه بصفة خاصة إلى كل مهتمٍّ بالعلوم الحديثة على كل المستويات، وبالأخص إلى الكيميائيين والفيزيائيين والرياضيين. فنحن هنا معنيّون بالأشكال الهندسية للمركّبات الكيميائية قبل أي شيء؛ فالتماثل في الجزيئات الكيميائية ومعالجته بنظرية المجموعات الرياضية هو من مفاتيح العلوم، وهو من أهم الأسس والمتطلّبات الأولى لفهم كل ما يتعلّق بالتركيب الكيميائي Chemical Structure، وبالأوربيتالات Orbitals، سواء الذرية Atomic، أو الجزيئية Molecular، وعلوم الأطياف Spectroscopy.

يتعرّض هذا الكتاب بصورة مختصرة، لكنها وافية، للتماثل في الكيمياء، بُنيت على خبرتي لسنوات عديدة في إلقاء المحاضرات في هذا الموضوع الشائق في محاولة لشرح أهميته الكميّة وتطبيقاته؛ خاصةً فيما يتعلّق بلغة هذا العلم ورموزه المتداولة عالميًا،

## روعة التماثل في الكيمياء



بعض الأمثلة لروعة التماثل وإبداع الفنان القدير.

وتصنيف الآلاف من الجزيئات الكيميائية إلى عدد محدود من المجموعات بناءً على خواص تماثل هذه الجزيئات، ثم تمثيل هذه المجموعات كميًا باستخدام الأرقام المعبرة عن تماثلها.

باختصار، سنرى روعة النظام في الجزيئات الكيميائية، وكيفية معالجة مشكلات الروابط والأطياف بصورة سهلة تزيد من فهمنا، وتُعمِّق من معارفنا، تمشيًا مع الحديث في العلم، وتزيد من قدراتنا في متابعة لغة العلوم المعاصرة. كما أن هذا الكتاب يصلح مرجعًا للدارسين في الجامعات المصرية والعربية. وقد راعيت البساطة في التعبير، واختيار الأمثلة السهلة الدالة على المعاني المقصودة، والله الموفق.

محمد صبري أحمد عبد المطلب

القاهرة، في مارس ٢٠١٥



## الفصل الأول

# التمائل في الأشكال الهندسية

سننتعَرَف في هذا الفصل على الآتي:






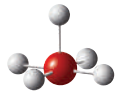


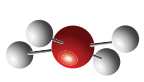
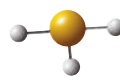
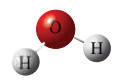
- (١) الأشكال الهندسية للجزيئات الكيميائية.
- (٢) عناصر التماثل وعمليات التماثل.
- (٣) استخدام عمليات التماثل في بناء المجموعات بالمعنى الرياضي.
- (٤) تصنيف الجزيئات الكيميائية إلى مجموعات.

## (١) الأشكال الهندسية للجزيئات الكيميائية

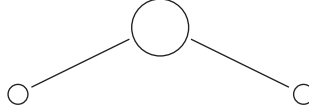
بيَّنت القياسات بأشعة إكس أن الجزيئات الكيميائية ذات أشكال هندسية جميلة، وذرات هذه الجزيئات مرتَّبة في الفراغ بصورة منتظمة. كما أن الروابط بين هذه الذرات موجَّهة في اتجاهات محدَّدة؛ ذلك أن الترتيب يَنَتِج عنه استقرار هذه الجزيئات، فالترتيب يؤدِّي إلى زيادة قوى التجاذب بين الإلكترونات والأنوية، ويقلِّل من قوى التنافر بين الإلكترونات بعضها وبعض وبين الأنوية بعضها وبعض أيضًا. وبفحص جدول ١-١ نجد عددًا من الجزيئات الكيميائية البسيطة ذات الأشكال الهندسية المختلفة. وتحوي هذه الجزيئات ذرَّةً مركزية ( $A$ ) وذرات طرفية ( $X$ )، رُتِّبت في صورة جمالية لتحقيق استقرارًا لهذه الجزيئات.

## روعة التماثل في الكيمياء

جدول ١-١: بعض الأشكال الهندسية الشائعة للجزيئات الكيميائية.

				
$AX_6$	$AX_5$	$AX_4$	$AX_3$	$AX_2$
ثماني أوجه	سداسي أوجه	رباعي أوجه	شكل مثلثي	شكل خطي
$SF_6, W(CO)_6$	$PF_5$	$CH_4$	$BF_3$	$BeCl_2$
$(O_h)$	$D_{3h}$	$NH_4^+$	$SO_3$	$(D_{\infty h})$
		$(T_d)$	$NO_3^-$	
			$CO_3^{2-}$	
			$(D_{3h})$	
				
$AX_5$	$AX_4$	$AX_3$		
هرم بقاعدة مربعة	أرجوحة بحر	هرم بقاعدة مثلثية		
$BrF_5$	$SF_4$	$NH_3$		
$(C_{4v})$	$(C_{2v})$	$(C_{3v})$		
				
$AX_4$	$AX_3$	$AX_2$		
شكل مربع مستوي		شكل مثلثي		
$XeF_4, [PtCl_4]^{2-}$	$ClF_3$	$H_2O, NO_2, O_3$		
$(D_{4h})$	$(C_{2v})$	$(C_{2v})$		

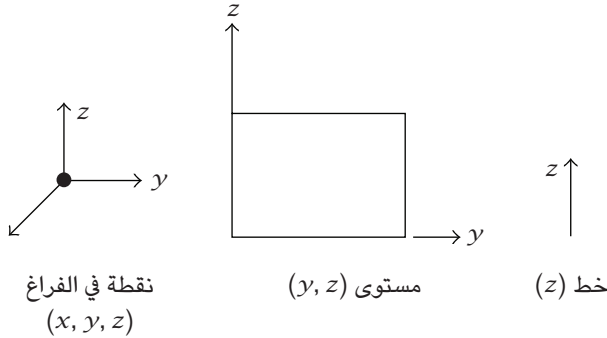
ومن الملاحظ أننا مثّلنا الذرات بشكل كرات حجمها يختلف باختلاف نوى الذرة؛ فجزء الماء مثلاً — الذي يحتوي على كرة كبيرة تمثّل حجم ذرة الأكسجين الكبيرة، وكرتين صغيرتين متساويتين كلّ منهما تمثّل ذرة من ذرتي الهيدروجين حسب شكل ١-١:



شكل ١-١: تمثيل جزيء الماء. مُثّلت الذرات كدوائر للتبسيط. انظر صفحة ٨٤ لبعض الأشكال المجسمة لجزيئات كيميائية.

## (٢) عناصر التماثل وعمليات التماثل

تحتوي هذه الجزيئات على ما يُعرّف بعناصر التماثل، ومن الممكن أن يكون عنصر التماثل إما خطاً (محوراً موجّهاً إلى اتجاه محدّد مثل محور  $x$  أو  $y$  أو  $z$  في الهندسة الإقليدية Cartesian Coordinates)، أو يكون مستوي (مثل مستوى  $(x, y)$ ، ويسمّى بمستوى التماثل)، أو نقطة في الفراغ ذات أبعاد ثلاثية  $(x, y, z)$  وتسمّى مركز التماثل (شكل ٢-١):



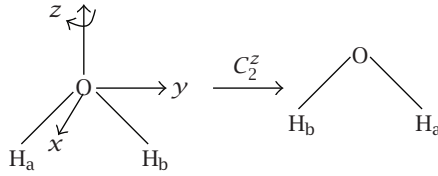
شكل ٢-١: عناصر التماثل.

فعناصر التماثل ثلاثة؛ هي: الخط (ذو بعد واحد)، والمستوى (ذو بعدين)، والنقطة في الفراغ (ذات ثلاثة أبعاد)، وتُصاحب كل عنصر من عناصر التماثل عملية تماثل يُطلق عليها اسم ورمز محدّدان.

## (١-٢) عمليات التماثل

### (١-١-٢) محور التماثل وعملية الدوران

فحول الخط (الذي يُسمّى محورًا للتماثل) يمكن إجراء عملية دوران بزاوية محدّدة معلومة؛ بحيث يَنُتج من عملية الدوران حول هذا المحور اتجاهٌ جديد للجزيء لا يمكن تمييزه من الاتجاه الأصلي الذي بدأنا به، والمثال التالي يوضح ذلك:



شكل ١-٣: محور الدوران الثنائي الرتبة وأثره على جزيء الماء.

والمثال يوضّح أن الدوران حول محور  $z$ ، ويُسمّى  $C^z$ ، بزاوية مقدارها  $180^\circ$ ، جعل ذرّتي الهيدروجين تتبادلان مكانيهما؛ ولذلك تُسمّى العملية  $C_2^z$ ؛ حيث إن 2 هي رتبة محور الدوران ( $p$ ) وتُعرف:

$$p = \frac{360}{\theta},$$

حيث  $\theta$  هي زاوية الدوران.

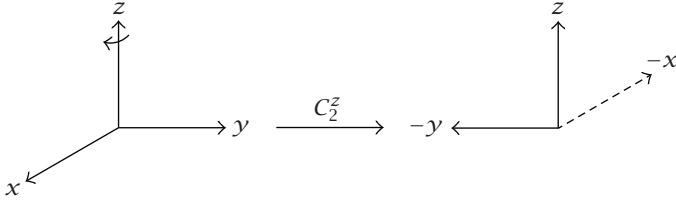
والموضح من هذا المثال أن شكل الجزيء لم يتغيّر بعد أو قبل إجراء العملية  $C_2^z$  (أي الدوران حول محور  $z$  بزاوية قدرها  $180^\circ$ ). والذي يوضّح هذه العملية بياناً هو تسمية ذرّتي الهيدروجين بذرة  $H_a$  وذرة  $H_b$ .



التمائل في الأشكال الهندسية

ويمكن التعبير عن هذه العملية بصورتين مختلفتين:

(أ) اعتبار رسم إحداثيات مركز ثقل جزيء الماء:



(ب) اعتبار رمزي في شكل معادلة:

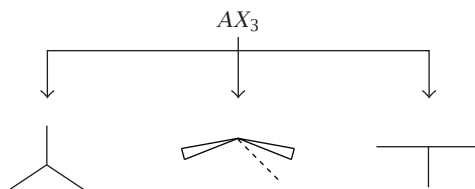
$$C_2^z \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}.$$

فالأمر  $C_2^z$  أمر الإحداثيات بالدوران حول محور  $z$  بزاوية  $180^\circ$ ، فنقل  $x$  إلى  $-x$  ونقل  $y$  إلى  $-y$ . وبديهيًا يظل محور  $z$  دون تغيير؛ فالإحداثيات انتقلت إلى نفسها. ومن الملاحظ أن هذه ليست معادلة رياضية، بل طريقة للتعبير عن أثر عملية الدوران ( $C_2^z$ ) على إحداثيات مركز ثقل الجزيء، الذي يقع على ذرة الأكسجين التي لا تنتقل من مكانها بديهيًا؛ حيث إن محور الدوران يمر فيها. والجدير بالذكر أن نفس المعالجة تسري في

حالة جزيئات مثل الفورمالدهيد ( $\text{CH}_2\text{O}$ )،  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{H}$ ، وثاني أكسيد النيتروجين  $\text{NO}_2$ ، والأوزون  $\text{O}_3$  ( $\text{O}-\text{O}-\text{O}$ )، ومثيلاتها ستذكر فيما بعد.

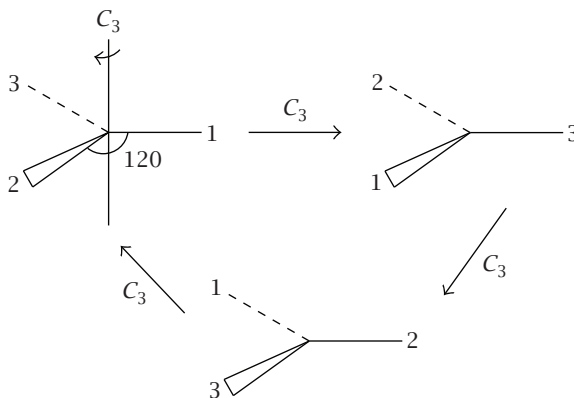
## (١-١-١-٢) عمليات الدوران في الجزيئات ذات الصيغة العامة $AX_3$

يمكن اعتبار الأشكال الهندسية الثلاثة التالية (شكل ١-٤):



شكل ١-٤: الأشكال المحتملة للمركبات  $AX_3$ .

(أ)  $AX_3$  ذو الشكل الهندسي المثلثي المستوي،  
وتمثله جزيئات  $SO_3$  و  $BF_3$ ، أو الشق الأيوني  $NO_3^-$

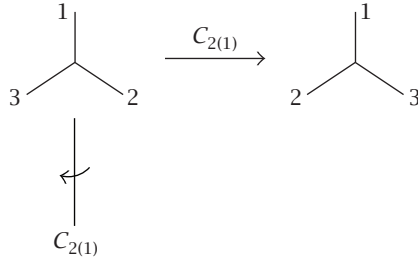


## التمائل في الأشكال الهندسية

ومن هذه العمليات يتضح أن إجراء عملية الدوران حول محور الدوران الثلاثي الرتبة (زاوية  $\theta = 120^\circ$ ) ثلاث مرات يعيد الجزيء إلى نفسه؛ حيث يمكن تمثيل هذه العمليات بالصورة:

$$C_3 * C_3 * C_3 = C_3^3 = E,$$

فعلامة الضرب هنا تشير إلى إجراء العملية  $C_3$  على الشكل الجديد الذي نشأ من إجراء  $C_3$ ، وأن إجراء العملية  $C_3^3$  يشير إلى إجراء العملية  $C_3$  ثلاث مرات، وهي تكافئ عنصر الوحدة  $E$ ؛ أي الحصول على الشكل المطابق بعد إجراء  $C_3^3$ ، وكأننا لم نُجرِ أي تغيير على الاتجاه الأصلي. ومفهوم عملية الضرب هنا هو تتابع إجراء عمليات التماثل. ويُلاحظ أن رسم الجزيء في الصورة التالية يبين ثلاثة محاور دوران ثنائية الرتبة:



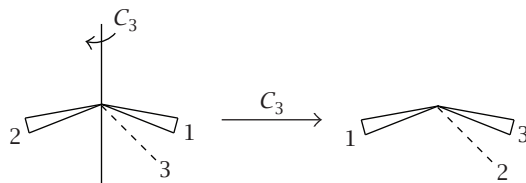
واحد منها هو  $C_{2(1)}$ ؛ أي  $C_2$  الذي يمر في الذرة المركزية والذرة الطرفية (1). وهناك أيضًا  $C_{2(2)}$ ، وأثره هو ترك الذرة (2) في مكانها بينما تتبادل الذرتان (1) و(3) مكانيهما. وهناك أيضًا  $C_{2(3)}$ ، وحوله تتبادل الذرتان (1) و(2) مكانيهما. وخلاصة القول أن  $AX_3$  المثلثي المستوي يحوي محورًا رئيسيًا ثلاثي الرتبة  $C_3$ ، يمر فقط في الذرة المركزية وينقل الذرات الطرفية بعضها إلى أماكن بعض، بجانب ثلاثة محاور ثنائية الرتبة كما بينا أعلاه. ومن الجدير بالذكر أن العلاقة:

$$C_3, 3C_2$$

## روعة التماثل في الكيمياء

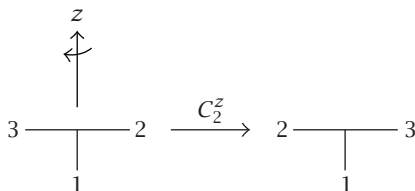
تسمى علاقة بينية أو داي هيدرال Dihedral، ويُرمز لها بالرمز  $D_3$  في هذه الحالة.

(ب)  $AX_3$  ذو الشكل الهرمي، وتمثله الجزيئات  $NH_3$  و  $PCl_3$



وفي هذه الحالة لا يوجد إلا محور دوران ثلاثي الرتبة فقط  $C_3$  كالمبين في الشكل.

(ج)  $AX_3$  على شكل حرف T

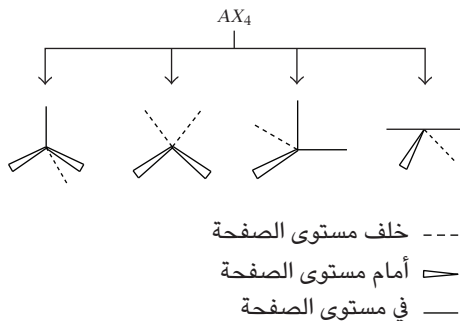


وجزيء  $ClF_3$  له هذا الشكل الهندسي.

(٢-١-١-٢) عمليات الدوران في الجزيئات ذات الصيغة العامة  $AX_4$

يمكن اعتبار الأشكال الهندسية الأربعة في شكل ٥-١.

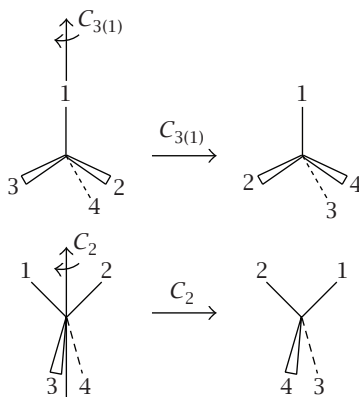
## التمائل في الأشكال الهندسية



شكل ١-٥: احتمالات الأشكال الهندسية للجزيئات  $AX_4$ .

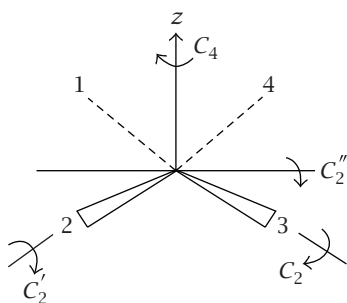
### (أ) $AX_4$ رباعي الأوجه المثلثية

هذا الشكل الهندسي نجده في جزيئات عدة؛ منها الميثان ( $CH_4$ )، وكاتيون الأمونيوم ( $NH_4^+$ )، ومتراكب كربونيل النيكل  $Ni(CO)_4$ ، وغيرها. ويتميز هذا الشكل الهندسي بوجود أربعة محاور دوران ثلاثية الرتبة، وثلاثة محاور دوران ثنائية الرتبة، يوضحها الشكل ١-٦:



شكل ١-٦: جزيء رباعي أوجه يبين تعدد محاور الدوران الثلاثية ومحاور الدوران الثنائية.

## (ب) $AX_4$ مربع مستوي

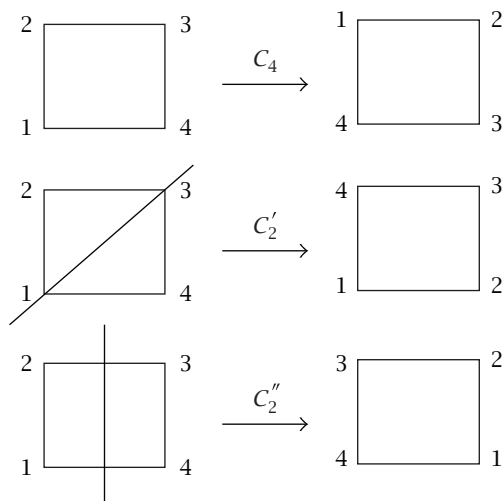


--- خلف مستوى الصفحة

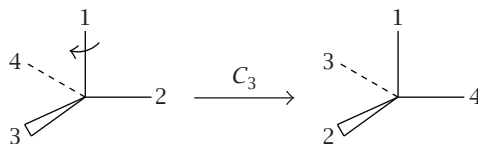
▢ أمام مستوى الصفحة

— في مستوى الصفحة

يحتوي  $C_4$ ، وهو المحور العمودي على مستوى الجزيء الأفقي، ويمر في الذرة المركزية فقط، ويحتوي أيضًا أربعة محاور  $C_2$ . ومرة أخرى تتضح هنا العلاقة  $4C_2$  و  $C_4$  التي تعطي الرمز  $D_4$  (أي محور دوران رئيسيًا  $C_4$  تتعامد عليه أربعة محاور  $C_2$ ، واكتفينا بتوضيح اثنين منها كما في الشكل التالي):

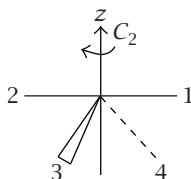


### (ج) $AX_4$ هرم ثلاثي القاعدة المستوية



مع ملاحظة أن الرابطة بين الذرة (1) والذرة المركزية أطول من باقي الروابط الثلاث المتساوية، التي تكون القاعدة المثلثية للشكل الهرمي. وهنا لا يوجد إلا محور دوران ثلاثي الرتبة.

### (د) $AX_4$ شكل أرجوحة البحر Seesaw

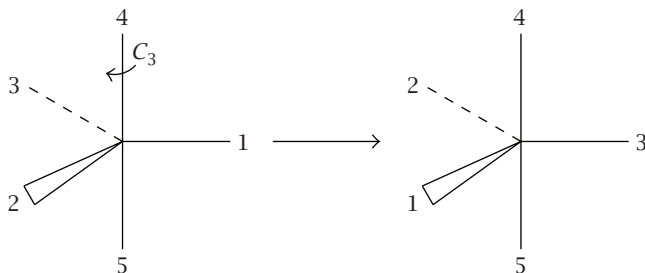


وهذا الشكل الهندسي ذو محور دوران واحد فقط ثنائي الرتبة، مثل جزيء الماء، ويمثله جزيء  $SF_4$ .

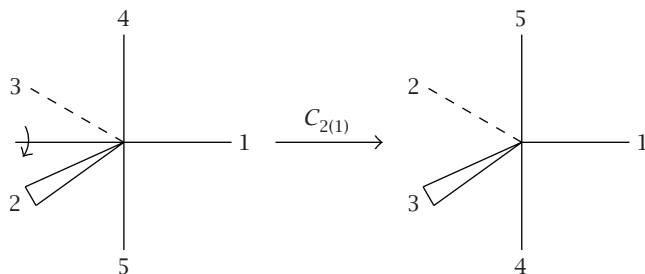
### (٢-١-١-٣) جزيئات لها الصيغة العامة $AX_5$

وهنا سندرس حالتين فقط؛ هما:

### (أ) حالة هرمين مشتركين في قاعدة ثلاثية Trigonal bipyramid



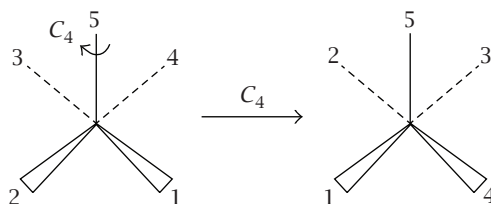
وهذان الهرمان مشتركان في القاعدة المثلثية 1، 2، 3 في الشكل أعلاه، وقمة الهرم العلوي هي الذرة رقم 4، وقمة الهرم السفلي هي الذرة رقم 5. ومن الممكن ملاحظة وجود ثلاثة محاور ثنائية الرتبة تمر في قاعدة الهرمين هي:  $C_{2(1)}$ ،  $C_{2(2)}$ ،  $C_{2(3)}$ ، كما حدث في حالة الجزيء  $AX_3$  المثلثي المستوي. ونكتفي بإجراء عملية  $C_{2(1)}$  على هذا الشكل كممثل لعمليات الدوران الثنائية.



وهنا يتضح أثر هذه العملية على نقل الذرتين الطرفيتين (2) و(3)، تحل كلٌّ منهما مكان الأخرى، وكذلك (4) و(5).  $Fe(CO)_5$ ، و  $PF_5$  هما مثالان لجزيئات لها هذا الشكل الهندسي.



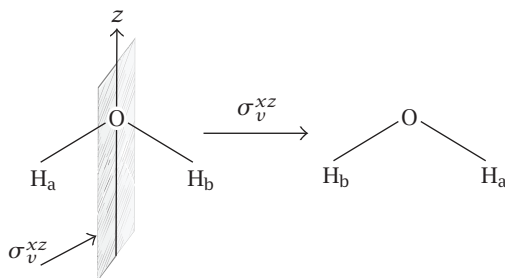
## (ب) حالة هرم رباعي القاعدة $\text{BrF}_5$



وهذا الشكل لا يحتوي إلا على محور دوران رباعي الرتبة يمر في الذرة المركزية وفي الذرة رقم (5) الممثلة لقمة هذا الهرم. وأهرامات الجيزة خير مثال على هذا الشكل الهندسي الجميل؛ فقد بناها قدماء المصريين على قواعد رباعية الشكل منتظمة.

## (٢-١-٢) عملية الانعكاس على مستوى التماثل ( $\sigma$ )

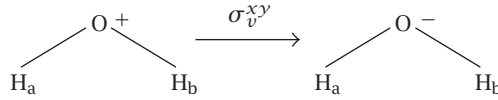
يمكن ملاحظة أن المستوى  $xz$  الذي ينصف ذرة أكسجين جزيء الماء هو مستوى للتماثل؛ فصورة ذرة الهيدروجين (a) تنعكس في المرآة مكان ذرة الهيدروجين (b)، كما أن نصف ذرة الأكسجين الأيمن له صورة في مستوى المرآة  $xz$  مكان النصف الآخر الأيسر. ويلاحظ أيضاً أن هذه المرآة ( $xz$ ) هي مرآة ذات وجهين: وجه يقابل محور  $y$  الموجب، والوجه الآخر يقابل سالب محور  $y$ ؛ فيمكن النظر فيها من كلا الاتجاهين.



شكل ١-٧: مستوى التماثل  $\sigma_v^{xz}$ .

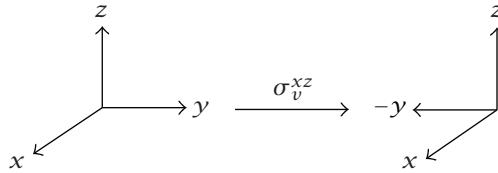
## روعة التماثل في الكيمياء

وتسمى هذه العملية  $\sigma_v^{xz}$ ؛ حيث  $v$  تمثل الوضع الرأسى، فجزيء الماء إذا ما عُلق من مركز ثقله فإنه يأخذ الوضع الرأسى، والمستوى  $(xz)$  هو مستوى رأسى، وكذلك المستوى  $(yz)$  الذي ينصف كل ذرات جزيء الماء لأنه يمر فيها، إلى نصفين أمامي وخلفي، وأثره هو ترك ذرات جزيء الماء في أماكنها؛ حيث إنه ينقل صورة نصف كل ذرة إلى مكان صورة النصف الآخر. فالمستوى  $\sigma_v^{yz}$  ينقل النصف الأمامي لكل ذرة مكان النصف الخلفي، والنصف الخلفي مكان النصف الأمامي، كالصورة الآتية:



حيث تشير علامة (+) إلى النصف الأمامي أو الواجهة الأمامية، وإشارة (-) إلى الواجهة الخلفية للجزيء. وقد يكون من المفيد الآن تمثيل هذه العمليات بالصورتين:

(أ)



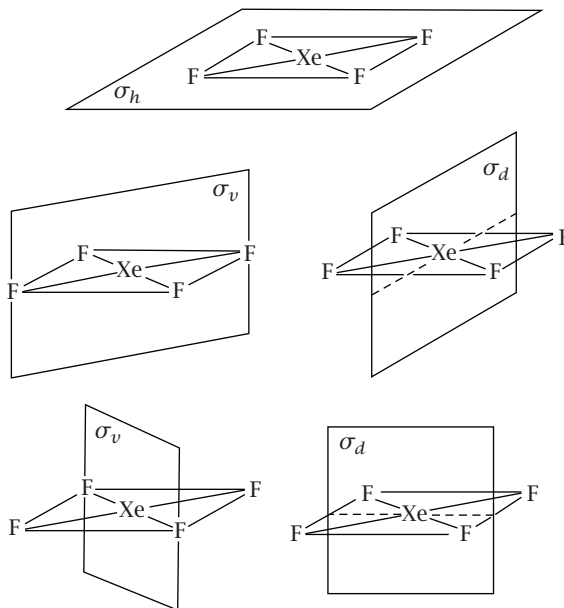
(ب)

$$\sigma_v^{xz} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

وهذه الصورة التعبيرية عن عملية  $\sigma_v^{xz}$  توضح الفرق بينها وبين عمليات الدوران المذكورة سابقاً.

## التمائل في الأشكال الهندسية

وأنواع مستوى التماثل أو مستوى المرآة ثلاثة، درسنا منها المستوى الرأسى، أما المستويان الآخران فهما المستوى الأفقى  $\sigma_h^{xy}$  والمستوى البيني  $\sigma_d$ ، وهما موضَّحان في حالة الجزيء  $\text{XeF}_4$  ذي الشكل الهندسي الرباعي المستوى.

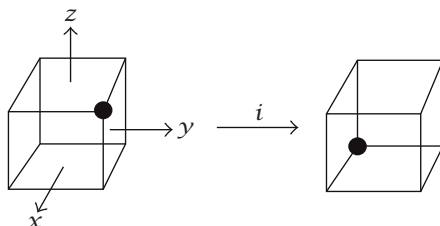


شكل ١-٨: مستويات التماثل المختلفة.

## (٣-١-٢) الانقلاب حول نقطة (مركز التماثل)

العملية الثالثة تستلزم وجود مركز للتماثل حوله نجد نقطتين متشابهتين على أبعاد متساوية، لواحدة منهما الإحداثيات  $(x, y, z)$ ، وللأخرى  $(-x, -y, -z)$ ، وهي موضحة في الشكل ١-٩.

## روعة التماثل في الكيمياء



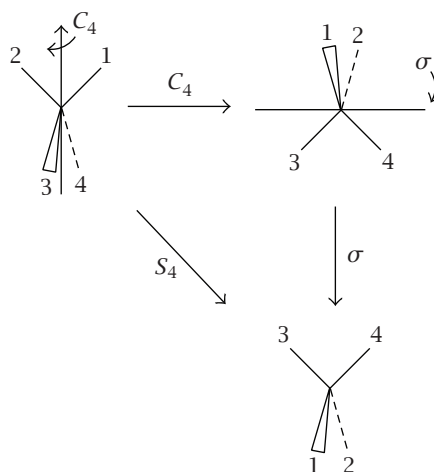
شكل ٩-١: عملية الانقلاب  $i$ .

### (٤-١-٢) عملية الدوران العليل ( $S_p$ )

آخر عمليات التماثل هي ما يسمى بالدوران العليل، وتأخذ الرمز  $S_p$ . هذه العملية هي عملية مركبة من عنصرين؛ هما محور دوران لا يشترط أن يكون محور دوران تماثلياً، ثم انعكاس على مستوى عمودي على هذا المحور. وخير مثال على هذه العملية نوضحه كما يلي:

$$C_4 * \sigma = S_4$$

أي إجراء عملية الدوران بزاوية  $90^\circ$ ، تتبعها عملية انعكاس، وذلك في شكل هندسي رباعي الأوجه:



## الخلاصة

رأينا أن فئة عمليات التماثل تحوي أربعة عناصر عامة؛ هي:  $S_p$ ،  $i$ ،  $\sigma$ ،  $C_p$ ، بجانب عنصر الوحدة  $E$ .

وفيما يلي سنعرّف المجموعة أو الزمرة ذات النقطة، ونلاحظ أن مركز ثقل أي جزيء — وهو يمثل بنقطة في الفراغ — هو نقطة تقاطع جميع عناصر التماثل وبالتالي عمليات التماثل في الجزيء؛ لذا سنسمّي المجموعات في الجزيئات الكيميائية بالمجموعات ذات النقطة point groups.

### (٢-٢) المدخل الرياضي للأشكال الهندسية (نظرية المجموعات في الكيمياء)

لأن هدفنا هو التحدّث ووصف خواص للجزيئات الكيميائية بصورة كمية، وكذلك تصنيفها إلى مجموعات يسهّل التعامل معها وإطلاق أسماء على هذه التصنيفات، تطلّب الأمر النظر إلى الأشكال الهندسية للجزيئات الكيميائية من منظور نظرية المجموعات الرياضية.

وفي حالتنا هذه سنعرّف المجموعة في أبسط صورها التي تخص الكيمياء.

#### (١-٢-٢) المجموعة ذات النقطة في الكيمياء

هي فئة تضم عمليات التماثل بجانب عملية ثنائية هي الضرب بالمفهوم الذي تعاملنا به سابقاً.

إذن، المجموعة (مج) هي فئة {عمليات التماثل}، وعملية ضرب ثنائية يرمز لها بالرمز \* بشرط أن تتحقّق أربعة شروط:

(١) حاصل ضرب أي عنصرين في الفئة هو عنصر في الفئة:

$$أ * ب = ج$$

حيث {أ، ب، ج}  $\in$  مج

(٢) الضرب اندماجي:

$$أ * (ب * ج) = (أ * ب) * ج$$

روعة التماثل في الكيمياء

(٣) وجود عنصر الوحدة  $E$  بحيث:

$$\hat{A} = \hat{A} * E$$

$$B = B * E$$

وهكذا.

(٤) حاصل ضرب العنصر  $*$  معكوسه يساوي عنصر الوحدة:

$$E = \hat{A}^{-1} * \hat{A}$$

ومثالاً على ذلك اعتبر جزيء الماء وعملياته هي:  $(E, C_2^z, \sigma_v^{xz}, \sigma_v^{yz})$ .  
سوف نجد أنها تكوّن مجموعة بالشكل الرياضي كما يلي:

(١)

$$C_2^z * \sigma_v^{xz} = \sigma_v^{yz},$$

$$C_2^z \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\sigma_v^{xz} \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

هذه النتيجة  $\begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}$  نحصل عليها بالعملية  $\sigma_v^{yz}$  إذا أجريناها مباشرة على  $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ ؛  
لذا فإن:

$$C_2^z * \sigma_v^{xz} = \sigma_v^{yz}.$$

التمائل في الأشكال الهندسية

وكلها من عناصر فئة عمليات التماثل في جزيء الماء.  
(٢) الشرط الثاني:

$$(C_2^Z * \sigma_v^{xz}) * \sigma_v^{yz} = C_2^Z * (\sigma_v^{xz} * \sigma_v^{yz})$$

$$\sigma_v^{yz} * \sigma_v^{yz} = C_2^Z * C_2^Z$$

$$E = E.$$

يتحقق أيضًا.  
(٣)

$$E * C_2^Z = C_2^Z.$$

الشرط الثالث أيضًا يتحقق.  
(٤)

$$C_2^Z * C_2^Z = E$$

$$C_2^Z * C_2^{-1(z)} = E.$$

وهنا نلاحظ أن العنصر قد يكون معكوس نفسه.

وفي العادة نعبر عن كل العمليات بما يسمى جدول الضرب كما يلي:

جدول ١-٢: جدول الضرب.

	$E$	$C_2^Z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$E$	$E$	$C_2^Z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$C_2^Z$	$C_2^Z$	$E$	$\sigma_v^{yz}$	$\sigma_v^{xz}$
$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$	$E$	$C_2^Z$
$\sigma_v^{yz}$	$\sigma_v^{yz}$	$\sigma_v^{xz}$	$C_2^Z$	$E$

## روعة التماثل في الكيمياء

ويلاحظ التماثل حول المحور القطري في هذا الجدول، الذي تشغله عمليات الوحدة  $E$ .

## تمارين

(١) باستخدام أسلوب الإحداثيات الديكارتية أثبت صحة جدول ضرب عمليات تماثل الجزيء  $N_2O_2$ .

	$E$	$C_2^z$	$\sigma_h^{xy}$	$i$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma$	$i$
$C_2^z$	$C_2$	$E$	$i$	$\sigma$
$\sigma_h$	$\sigma_h$	$i$	$E$	$C_2$
$i$	$i$	$\sigma$	$C_2$	$E$

**تلميح:** ابدأ بالعمليات في الصورة.

$$\hat{O}_1 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{الناتج 1} \end{pmatrix},$$

$$\hat{O}_2 \begin{pmatrix} \text{الناتج 1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{الناتج 2} \end{pmatrix}.$$

(٢) اختبر أن عمليات التماثل المذكورة أعلاه تكون مجموعة نقطية من النوع  $C_{2h}$ .



**تلميح:** طَبِّق الشروط الأربعة لتكون فئة عمليات التماثل و عملية الضرب محققة للشروط الأربعة للمجموعة.

## (٣-٢) تصنيف الجزيئات الكيميائية إلى المجموعات النقطية

هنا سنضع الأساس للنظام في الجزيئات الكيميائية؛ حيث سنتبع أسلوباً منطقياً للتصنيف باتباع خريطة سير العمليات كما يحدث عند اتخاذ قرار بناءً على أسئلة مميزة ومحددة تختص بوجود عمليات تماثل معينة في الجزيئات الكيميائية، وسنستثني بعض الجزيئات الخاصة ونُطلق عليها أكواداً تمثل مجموعاتها النقطية. فإذا كان الجزيء شكله الهندسي رباعي أوجه يُطلق على مجموعته الكود  $T_d$ ، وإذا كان ثماني أوجه يُطلق عليه اسم  $O_h$ . ويُلاحظ أن الاستثناء في محله؛ حيث تحوي هذه الأشكال عدداً من محاور الدوران عالية الرتبة.

أما الجزيئات الخطية الأفقية فيطلق عليها الرمز  $D_{\infty h}$ ؛ لوجود محور دوران  $C_{\infty}$  رتبته لا يمكن تحديدها؛ فالدوران حول المحور  $C$  يمكن أن يكون بزاوية بأي قدر حتى تكون عملية تماثل دورانية.

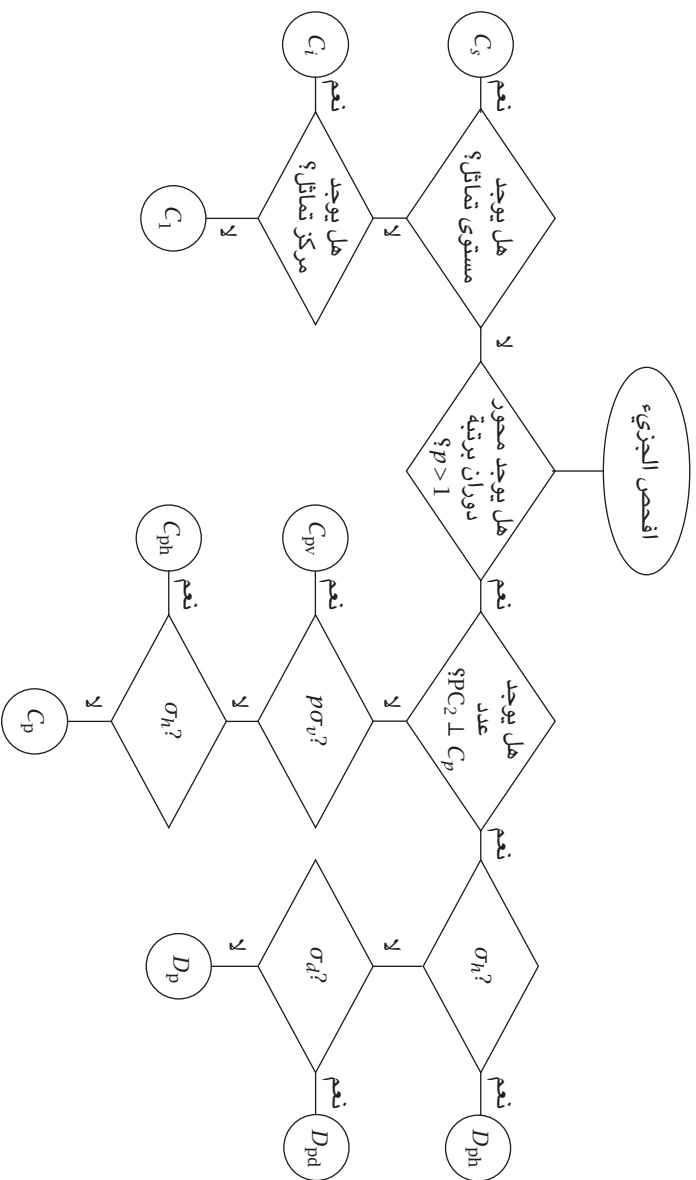
وبالمثل فالجزيئات الخطية الرأسية يُطلق عليها الكود  $C_{\infty v}$  كما الحال في جزيء



أو جزيء



وبعد هذا الاستثناء يمكننا تتبع خريطة سير العمليات كما في الشكل ١٠-١.



شكل ١-١-١: خريطة سير العمليات لتصنيف الجزيئات.

## التمائل في الأشكال الهندسية

من فحص خريطة سير العمليات نلاحظ الآتي:

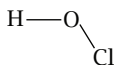
$C_s$ : تعني مجموعة نقطية تحتوي على مستوى للتماثل فقط مثل:



أو:



أو:



$C_i$ : تعني مجموعة نقطية ذات مركز للتماثل فقط وهي غير شائعة.

$C_1$ : تعني مجموعة نقطية لجزيء غير متمائل (متدني التماثل) يحوي فقط محور دوران أحادي الرتبة، مثل جزيء

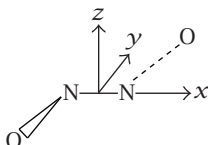


$C_{2v}$ : مجموعة دورانية تحوي محور دوران ثنائي الرتبة واثنين من مستويات التماثل الرأسية  $2\sigma_v$  كما في حالة الماء.

$C_{3v}$ : مجموعة دورانية تحوي محور دوران ثلاثي الرتبة وثلاثة مستويات تماثل رأسية، ويمثل هذه المجموعة جزيء النشادر الهرمي.

$C_{4v}$ : رمز لمجموعة تحوي محور دوران رباعي الرتبة وأربعة مستويات رأسية.

$C_{2h}$ : ترمز لمجموعة تحوي محور دوران ثنائي الرتبة ومستوى أفقيًا للتماثل  $\sigma_h^{xy}$  مثل جزيء:

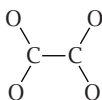


روعة التماثل في الكيمياء

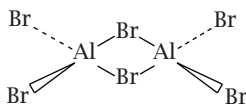
$C_2$ : ترمز لمجموعة تحوي فقط محور دوران ثنائي الرتبة، ويمثله جزيء:



$D_{2h}$ : ترمز لمجموعة داي هيدرال تظهر فيها العلاقة  $C_2, 2C_2$  وتحوي محور دوران رئيسياً ثنائي الرتبة ومحورين ثنائيي الرتبة متعامدين على محور الدوران الرئيسي بجانب مستوى تماثل أفقي، ويمثله شق أو جزيء له شكل مستطيل مثل:



(أوكسالات) أو  $N_2O_4$  أو نفثالين أو:



$D_{3h}$ : محور الدوران الرئيسي الثلاثي الرتبة بجانب ثلاثة محاور ثنائية الرتبة متعامدة على المحور الرئيسي، ويمثله أي جزيء مثلثي الشكل أو سداسي الأوجه الهرمي:



(انظر جدول ١-١).






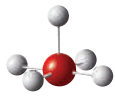
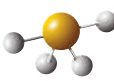
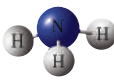
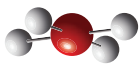
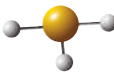
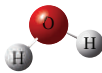
$D_{3d}$ : تختلف عن  $D_{3h}$  في وجود مستوى تماثل داي هيدرال (بين الأوجه) مثال ستاجارد إيثان:



## التماثل في الأشكال الهندسية

والجدول ١-١ يشمل أمثلة لجزيئات وللأشكال الهندسية وتصنيفها للمجموعات النقطية الشائعة (أعيد وضعه هنا لسهولة المتابعة).

جدول ١-١: الأشكال الهندسية.

				
$AX_6$	$AX_5$	$AX_4$	$AX_3$	$AX_2$
ثماني أوجه	سداسي أوجه	رباعي أوجه	شكل مثلثي	شكل خطي
SF <sub>6</sub> , W(CO) <sub>6</sub>	PF <sub>5</sub>	CH <sub>4</sub>	BF <sub>3</sub>	BeCl <sub>2</sub>
( $O_h$ )	$D_{3h}$	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>3</sub>	( $D_{\infty h}$ )
		( $T_d$ )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
			CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
			( $D_{3h}$ )	
				
$AX_5$	$AX_4$	$AX_3$		
هرم بقاعدة مربعة	أرجوحة بحر	هرم بقاعدة مثلثية		
BrF <sub>5</sub>	SF <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>		
( $C_{4v}$ )	( $C_{2v}$ )	( $C_{3v}$ )		
				
$AX_4$	$AX_3$	$AX_2$		
شكل مربع مستوي		شكل مثلثي		
XeF <sub>4</sub> , [PtCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	ClF <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>		
( $D_{4h}$ )	( $C_{2v}$ )	( $C_{2v}$ )		

## روعة التماثل في الكيمياء

ومن الجميل والمفيد أننا قد صنَّفنا الجزيئات الكيميائية الأكثر شيوعاً إلى ثلاث عشرة مجموعة نقطية عامة يسهل التعامل معها.  
ومزيد من الأمثلة قد جُمع في جدول ٣-١:

جدول ٣-١: تماثل بعض الجزيئات والأيونات والمترابكات الكيميائية البسيطة.

$[\text{ScF}_6]^{3-}$	$O_h$	$\text{ZrCl}_4$	$T_d$
$\text{TiCl}_4$	$T_d$	$\text{NbCl}_5, \text{TaCl}_5$	$D_{3h}$
$\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$O_h$	$\text{TaF}_8^{3-}$	$D_{4d}$
$\text{VCl}_4$	$T_d$	$\text{W}(\text{CO})_6$	$O_h$
$\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	$C_{4v}$		
$\text{SO}_4^{2-}$	$T_d$	$\text{ReF}_8^-$	$D_{4d}$
		$\text{ReO}_4^-$	$T_d$
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$O_h$	$\text{OsO}_4, \text{RuO}_4$	$T_d$
$\text{MnO}_4^-$	$T_d$		
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$D_{3h}$		
$\text{FeCl}_4^-$	$T_d$		
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$O_h$		
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$O_h$	$\text{IrCl}_6^{3-}$	$O_h$
$\text{CoCl}_4^{2-}$	$T_d$	$\text{PtCl}_4^{2-}, \text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$D_{4h}$
$\text{NiCl}_4^{2-}, \text{Ni}(\text{CO})_4$	$T_d$	$\text{PtF}_6, \text{PtF}_6^-$	$O_h$
$\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$	$D_{3h} \text{ and } C_{4v}$	$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$	$T_d$
		$\text{Ag}(\text{CN})_2^-, \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$D_{\infty h}$
		$\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}_2\text{I}_2$	$D_{\infty h}$

## الخلاصة

درسنا بعض الأشكال الهندسية للجزيئات الكيميائية الأكثر انتشاراً، وعرفنا عناصر التماثل الثلاثة وعمليات التماثل الأربع الملازمة لهذه العناصر، وهي عمليات الدوران ( $C_p$ ) والانعكاس على سطح مرآة ( $\sigma$ ) بأنواعها الثلاثة، والانقلاب حول مركز التماثل ( $i$ )، ثم العملية المركبة ( $S_p$ ) [تساوي دوراناً ويتبعها انعكاس] وهي مدخل لتعريف العملية الثنائية وهي الضرب. ثم عرفنا المجموعة رياضياً، وكيف أن فئة عمليات التماثل وعمليات الضرب تكون مجموعة إذا تحققت أربعة شروط بسيطة؛ وهي: (١) حاصل ضرب أي عنصرين في الفئة هو عنصر في الفئة، (٢) الضرب اندماجي، (٣) وجود عنصر الوحدة  $E$ ، (٤) حاصل ضرب العنصر \* معكوسه يساوي عنصر الوحدة. ثم قمنا بتصنيف الجزيئات.

## تمارين

(١) وضح كيف تصنف الجزيئات والأيونات التالية إلى المجموعة النقطية المذكور قرين كل منها:

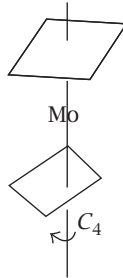
- (1)  $\text{XeO}_2\text{F}_2$  ( $C_{2v}$ )
- (2)  $\text{POCl}_3$  ( $C_{3v}$ )
- (3)  $\text{Mo(CO)}_8$ 
  - (a)  $D_{4h}$
  - (b)  $D_{4d}$
- (4)  $\text{Cr(CO)}_5\text{-P(C}_6\text{H}_5)_3$  ( $C_{4v}$ )
- (5)  $\text{HOCl}$  ( $C_s$ )
- (6)  $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $D_{2h}$ )
- (7)  $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $D_{2d}$ )
- (8)  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ 
  - (a)  $\text{Cis}$  ( $C_{2v}$ )
  - (b)  $\text{trans}$  ( $C_{2h}$ )
- (9)  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $C_2$  or  $C_{2v}$  or  $C_{2h}$ )
- (10)  $[\text{Ni(CN)}_4]^{2-}$  ( $D_{4h}$ )

روعة التماثل في الكيمياء

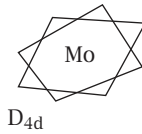
ويمكن الأخذ في الاعتبار بالتلميحات الآتية:  
بالنسبة إلى بعض المسائل التدريبية كما في حالة (3):

(a)

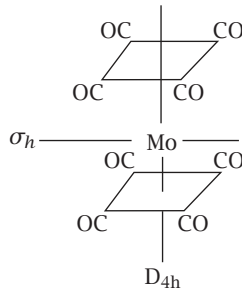
شكل من منظور أفقي هو:



وشكل من منظور رأسي هو:



(b)



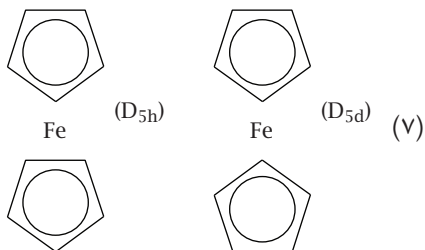
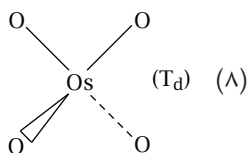
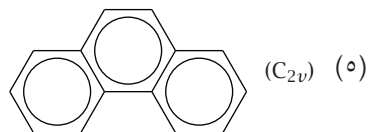
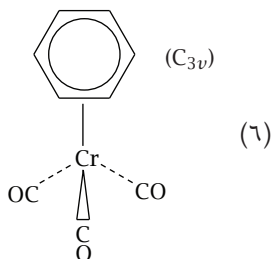
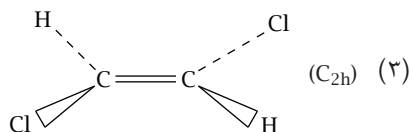
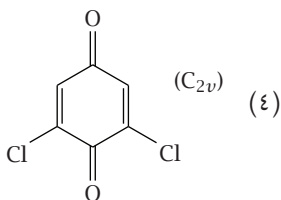
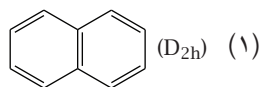
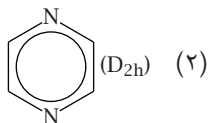


## التمائل في الأشكال الهندسية

وفي الحالة رقم (4) اعتبر ثلاثي الفينيل فوسفين  $P(C_6H_5)_3$  عبارة عن كرة، فتكون تامة التماثل ولا تؤثر في التماثل الموضعي للمجموعة  $Cr(CO)_5$ ، وبالمثل في حالة المسألة رقم (8)، اعتبر مجموعة  $(CH_3)$  كرة.

(٢) تمرين آخر:

أثبت صحة انتماء الجزيئات التالية إلى المجموعات المذكور قرين كلٍّ منها:





## الفصل الثاني

# التمثيل الرقمي لعمليات التماثل وجداول سمات المجموعات

يهتم هذا الفصل بالنقاط الآتية:

(١) التمثيل الرقمي لعمليات التماثل Numerical Representation of Symmetry Operations؛ وذلك باستخدام المصفوفات.

(٢) معرفة تكوين التمثيل المزيد للمتجهات المختلفة مثل الإحداثيات الديكارتية  $(x, y, z)$ .

(٣) بناء جداول السمات وما تحتويه من معلومات. وسنأخذ حالة  $C_{2v}$  البسيطة كمثال.

### (١) لماذا؟

سنبين في هذا الفصل كيفية التعبير عن تأثيرات عمليات التماثل على مركز ثقل أي جزيء كيميائي، وذلك بلغة الأرقام؛ أي بأسلوب كمي؛ مما سيساعدنا في فهم خواص التماثل للأوربيتالات الذرية، وفي بناء الأوربيتالات المهجنة واستنتاج نوعها لأي جزيء كيميائي، وكذلك في بناء الأوربيتالات الجزيئية ومستوياتها، بالإضافة إلى استنتاج أطيف الأشعة تحت الحمراء ورامان لهذه الجزيئات. وسنعالج ونوضح هذه التطبيقات في الفصل الثالث.

## (٢) التمثيل الرقمي لعمليات التماثل

استعملنا في الفصل الأول أسلوب الإحداثيات الديكارتية في التعبير الرمزي عن عمليات التماثل، مثل:

$$C_2^z \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

كما في حال جزيء الماء الذي ينتمي إلى المجموعة النقطية  $C_{2v}$ .  
والآن سنوضح كيفية تمثيل العملية  $C_2^z$  بصورة رياضية باستخدام المصفوفات كالتالي:

$$C_2^z \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}. \quad (2-1)$$

وهنا اعتبرنا المصفوفة  $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$  تمثل تأثير  $C_2^z$  على الإحداثيات  $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ .  
هذه المعادلة (2-1) هي عملية ضرب بسيطة للمصفوفتين  $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$  كالتالي:

الصف الأول في عناصر العمود  $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ :

$$(-1 * x) + (0 * y) + (0 * z) = -x,$$

والصف الثاني في عناصر العمود  $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ :

$$(0 * x) + (-1 * y) + (0 * z) = -y,$$

التمثيل الرقمي لعمليات التماثل وجداول سمات المجموعات

والصف الثالث في عناصر العمود  $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ :

$$(0 * x) + (0 * y) + (1 * z) = z.$$

والمصفوفات التالية تمثل العمليات  $E, C_2^z, \sigma_v^{xz}, \sigma_v^{yz}$  لجزيء الماء:

$$E \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

$$C_2^z \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\sigma_v^{xz} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix},$$

$$\sigma_v^{yz} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

## روعة التماثل في الكيمياء

وفئة المصفوفات الجدولة كالاتي:

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$\Gamma_{(x,y,z)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	3	-1	1	1

تسمى مصفوفات التحويل المزيده (أي القابلة للاختصار أو الاختزال)، ولكل مصفوفة سمة أو طابع رقمي هو مجموع عناصرها القطرية. وفئة السمات تسمى تمثيلة قابلة للاختزال كما في الجدول التالي:

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$\Gamma_{(x,y,z)}$	3	-1	1	1

وهذه الفئة تسمى تمثيلة مزيده (أي قابلة للاختزال)؛ أما التمثيلة  $\Gamma_x$  التي تمثل سلوك تماثل المتجه  $(x)$  فنعتبر عنها كالتالي:

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$\Gamma_x$	1	-1	+1	-1

والقيمة  $\pm 1$  هي طابع مجرد لمصفوفة التحويل يمكن فهمها أكثر باعتبار المعادلات:

$$E(x) = (1)(x) = (x),$$

$$C_2^z(x) = (-1)(x) = (-x),$$

$$\sigma_v^{xz}(x) = (+1)(x) = (+x),$$

$$\sigma_v^{yz}(x) = (-1)(x) = (-x).$$

فنظراً لأن عمليات التماثل تؤثر على متجه واحد، فإن مصفوفة التحويل تكون ذات بُعد واحد، وقيمة طابعها هي نفس عناصرها الوحيد.

إن الفئة  $\Gamma(x)$  تمثل سلوك المتجه  $x$ ، فنقول إن المتجه  $x$  متماثل بالنسبة لكل من  $\sigma_v^{xz}$  و  $E$ ، ومعكوس التماثل بالنسبة لكل من  $C_2^z$  و  $\sigma_v^{yz}$ ؛ حيث ينعكس اتجاهه بتأثير هاتين العمليتين.

هذا المتجه يمكن اعتباره ممثلاً للأوربيتال  $p_x$  الموجود على ذرة الأكسجين في جزيء الماء. وكذلك يمثل متجه الحركة الانتقالية في اتجاه  $x$ ، بالإضافة إلى أنه يعني أيضاً متجه عزم الازدواج في هذا الاتجاه؛ أي يمثل متجهاً ساكناً (أو متجهاً متذبذباً أو متردداً في هذا الاتجاه).

ويحوي الجدول الآتي سلوك تماثل المتجهات  $x, y, z$  بالنسبة لعمليات التماثل في المجموعة النقطية  $C_{2v}$ :

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$\Gamma_z$	1	1	1	1
$\Gamma_y$	1	-1	-1	1
$\Gamma_x$	1	-1	1	-1

وكما اعتبرنا  $x$  يمثل أوربيتال  $p_x$ ، يمكن اعتبار  $y$  يمثل أوربيتال  $p_y$ ، و  $z$  يمثل أوربيتال  $p_z$ .

أما أوربيتالات  $s$ ، ولأنها تشبه الكرة في شكلها، فتكون تامة التماثل؛ أي إن  $\Gamma_s$  هي نفسها  $\Gamma_z$  في هذه الحالة.

ويلاحظ من الجدول السابق أن العمليتين  $C_2^z$  و  $\sigma_v^{xz}$  هما عمليتان مستقلتان حاصل ضرب سماتهما  $(1 \pm 1)$  ينتج عنه سمة  $\sigma_v^{yz}$ ، كما أن سمة  $E$  دائماً  $(+1)$ ؛ لذا يمكن اعتبار توزيع السمات  $(\pm 1)$  على العمليتين المستقلتين كالتالي:

$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$
+1	+1
+1	-1
-1	+1
-1	-1

وعليه، نستطيع كتابة جدول سمات المجموعة النقطية  $C_{2v}$  كالآتي:

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$\Gamma_z$	1	1	1	1
	1	1	-1	-1
$\Gamma_x$	1	-1	1	-1
$\Gamma_y$	1	-1	-1	1

ونلاحظ هنا أن السطر الثاني يمثل عملية الدوران حول محور  $z$ ، كما سيتضح فيما يلي.

ففي حالة الحركة الدورانية لجزيء الماء حول محور  $z$  بصورة مستمرة، يمكن استنتاج سلوك تماثل هذه الحركة الدورانية باعتبار الأشكال التالية كما يوضحه الجدول:

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
$\Gamma_{R_z}$	1	1	-1	-1

فالدوران حول  $z$  لن يؤثر على الحركة الدورانية المستمرة  $R_z$ ، ولكنها ستتأثر بعملية الانعكاس. فصورة متجه الحركة الدورانية  $R_z$  في المستوى  $\sigma_v^{xz}$  ستكون في اتجاه  $-R_z$ ، وبالمثل بالنسبة للمستوى  $\sigma_v^{yz}$ .

ويمكن استنتاج سلوك تماثل  $R_x$ ،  $R_y$  بالمثل كما هو موجود في جدول السمة للمجموعة  $C_{2v}$  (جدول ٢-١) ووجد أنه من الأفضل وضع أكواد لكل سطر في هذا الجدول كالتالي.



بما أن كل السمات تحت عملية الوحدة  $E$  هي (1) فيسمى السطر إما  $a$  أو  $b$  على حسب إشارة السمة تحت  $C_2^z$ . فالسمة الموجبة في سطر ما تسمى  $a$ ، والسالبة تسمى  $b$ . وبما أن السطرين الأولين في الجدول لهما السمة الموجبة لعملية  $C_2^z$ ، فيسمى السطر الأول  $a_1$ ، والسطر الثاني  $a_2$ ، بناءً على العملية الثالثة  $\sigma_v^{xz}$ . فالسمة الموجبة تسبق السالبة، وكذلك بالنسبة للسطرين الثالث والرابع؛ فالثالث يرمز له  $b_1$ ، والسطر الرابع يعبر عنه الرمز  $b_2$  (افحص الجدول ٢-١).

جدول ٢-١: جدول السمة للمجموعة النقطية  $C_{2v}$ .

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$		
$a_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$a_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$b_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$b_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

ومن السهل رؤية نتائج الضرب المباشر لكل من أسطر  $x$ ،  $y$ ،  $z$  في نفسها أو بعضها في بعض.  
مثال  $xy$ :

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$	
$x$	1	-1	1	-1	
$y$	1	-1	-1	1	
$xy$	1	1	-1	-1	$= a_2$

كل سطر يُرمز له بالكود الخاص به الذي يعبر باختصار عن سلوك تماثل المتجهات والكميات على يمين المساحة المملوءة بالعدد  $(\pm 1)$ .

فيكتب  $z$  وبجواره  $(a_1)$ ،

ويكتب  $x$  وبجواره  $(b_1)$ ،

ويكتب  $y$  وبجواره  $(b_2)$ .

وبالمثل للحركات الدورانية حول المحاور الثلاثة  $(R_x)$ ،  $(R_y)$ ،  $(R_z)$ ؛ فسلوك تماثلها

هو  $a_2$ ،  $b_1$ ،  $b_2$  على الترتيب من اليمين إلى اليسار.

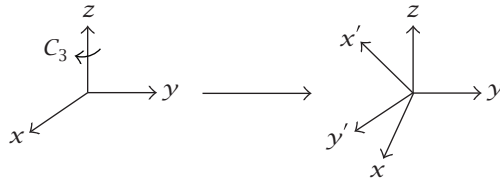
وجداول السمات ذات قيمة عظمى كأدوات نستعملها باستمرار حال أردنا التعرف على خواص التماثل. انظر قائمة جداول السمات في نهاية الكتاب. وبفحص أهم جداول السمات نلاحظ الآتي:

(١) في حالة السمة تحت عملية  $E$ :

- إذا كانت السمة 1، فجنس التماثل  $a$  أو  $b$ .
- وإذا كانت السمة 2، فجنس التماثل  $E$  (وكافة المراجع العالمية اتخذت أيضًا نفس الحرف  $E$  (ويمكن أن يُكتب بحرف  $e$  صغير) للتعبير عن جنس التماثل الثنائي التعددية، وننوه حتى لا يحدث أي لبس)، وهذا يعني أن مصفوفة التحويل المجردة في هذه الحالة ذات بعدين:

$$E \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix},$$

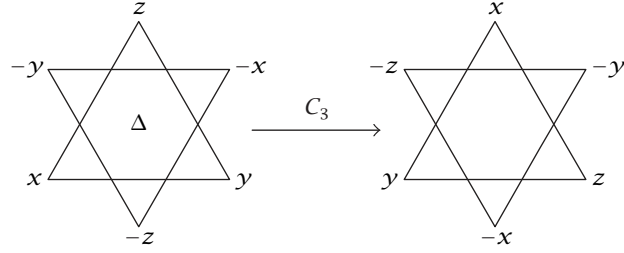
أي لا يمكن فصل محورَي  $x$  و  $y$  أحدهما عن الآخر فنكتبهما  $(x, y)$  عند إجراء الدوران حول محور  $z$  بزاوية قدرها  $120^\circ$  مثلًا كما في حالة  $C_{3v}$  التي يمثلها جزيء النشادر الهرمي الشكل هندسيًا، طبقًا للشكل ٢-١:



شكل ٢-١

- أو يكون جنس التماثل  $T$  في حال أن  $(x, y, z)$  لا يمكن فصل بعضها عن بعض كما في حالة المجموعات المكعبة  $O_h$  أو  $T_d$ ؛ وبالتالي تكون سمة المصفوفة المجردة تساوي 3. وخير مثال هو عملية  $C_3$  في حالة  $O_h$ :

التمثيل الرقمي لعمليات التماثل وجدول سمات المجموعات



حيث يمر محور  $C_3$  في منتصف وجهين مثلثين متقابلين.  
ويمثل الرمز  $T$  ثلاثة متجهات متساوية في التماثل (جنس تماثل ثلاثي التعددية).  
والخلاصة أن:

$a, b$  جنس تماثل غير متعدد،

$e$  جنس تماثل ثنائي التعددية،

$t$  جنس تماثل ثلاثي التعددية.

وفي العادة يمكن استخدام حروف كبيرة أو صغيرة دون تفريق طالما نتحدث عن الأوربيتالات أو الحركات الاهتزازية.

والمجموعات النقطية إما أن تكون مفردة nondegenerate؛ أي غير متعددة، وهي التي تشمل  $a, b$  فقط، أو تكون متعددة degenerate، وهي التي تشمل  $E$  أو  $t$ .  
والملاحظة الجديرة بالذكر هي فيما يتعلق بعدد عمليات التماثل في الصنف class؛  
فبملاحظة رأس جدول السمة للمجموعة  $C_{3v}$ :

$$\begin{array}{c} C_{3v} \quad (E) \quad (2C_3) \quad (3\sigma_v) \end{array}$$

نجد أن صنف  $E$  يحوي عملية واحدة، أما  $C_3$  فإن الصنف يحوي عمليتين؛ هما في الحقيقة عملية  $C_3$  وعملية  $C_3^{-1}$ ؛ فكلتاهما معكوس الأخرى، وينتج عنهما اتجاهان. إلا أن سمة مصفوفات التحويل لهما متساوية؛ لذا يدرجان في صنف واحد عدد عملياته يساوي 2. وهذا ما يسري أيضاً على عمليات  $\sigma$  التي تدرج في صنف واحد يشتمل على ثلاث عمليات، هي  $3\sigma_v$ .

كما يُلاحَظ وجود جنس تماثل مثل  $t_{1u}$  أو  $t_{2g}$ ، وهنا يرجع الرمز  $g$  أو  $u$  إلى أن عملية الانقلاب حول مركز التماثل إما موجبة (فهي متماثلة أو دالة زوجية تسمى بالألمانية gerade) أو سالبة (فهي معكوسة التماثل أو دالة فردية تسمى بالألمانية ungerade). وقد تكون أجناس التماثل  $E'$  أو  $E''$ ، وهذا نراه في المجموعات النقطية مثل  $D_{3h}$ . فجنس التماثل  $E'$  للقيمة الموجبة للسمة تحت  $\sigma_h$ ، و  $E''$  للقيمة السالبة للسمة تحت  $\sigma_h$ . وفي الفصل الثالث سنرى كيف يمكننا استعمال جداول السمات في استنتاج خواص هامة جدًّا في الكيمياء، وتسميتها بالأكواد الملائمة بلغة العصر باستخدام أجناس التماثل المختصرة والمعبرة عن سلوك التماثل للمتجهات المختلفة.

## الفصل الثالث

# تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء

يهتم هذا الفصل بالآتي:

- (١) خواص التماثل للأوربيتالات الذرية.
- (٢) معرفة طريقة اختيار أنسب الأوربيتالات الذرية على الذرة المركزية لتكوين الأوربيتالات المهجنة التي تعطي الجزيء شكله الهندسي المعروف.
- (٣) إيجاد طريقة مبسطة واستخدامها لاستنتاج طيف الاهتزاز للجزيئات إما بامتصاص الأشعة تحت الحمراء أو من إزاحة رامان.

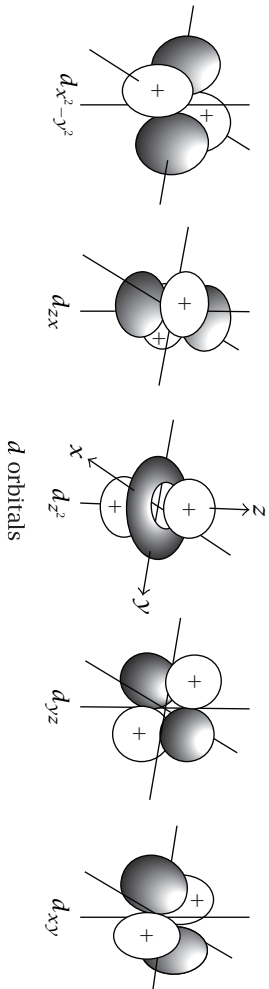
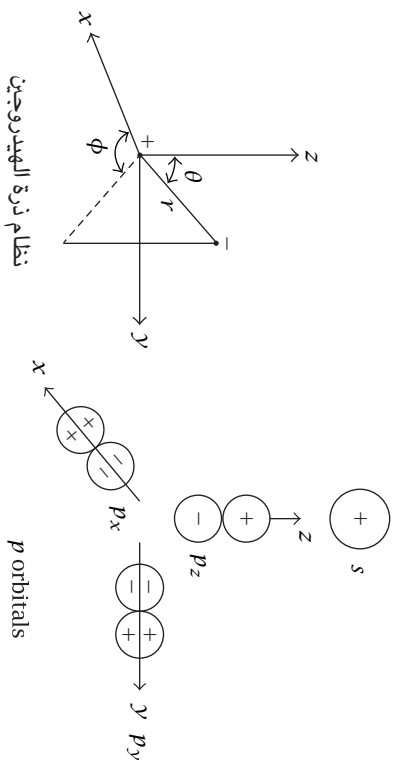
## (١) مقدمة

زودنا الفصلين السابقين بأدوات قيمة سنستخدمها في جولتنا في هذا الفصل لاستعراض القيمة العلمية لتطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء. وستشمل جولتنا بعض الموضوعات الأساسية والهامة في هذا العلم الرائع؛ منها خواص التماثل وجنس التماثل للأوربيتالات الذرية والمهجنة والجزيئية، وكذلك استنباط أطيف الأشعة تحت الحمراء وأثر رامان للجزيئات الكيميائية.

## (٢) الأوربيتالات الذرية Atomic Orbitals

الأوربيتالات الذرية A.O.s هي اللبنات الأساسية لبناء ذرات العناصر الكيميائية المختلفة، وبها تُبنى الجزيئات.

وببساطة، نُعرّف الأوربيتال الذري بأنه الدالة الموجية التي تعبّر عن السلوك الموجي للإلكترون واحد في نظام ذرة الهيدروجين. وهو حل لمعادلة شرودنجر العامة كأساس في



شكل ١-٣: الأوربيتالات الذرية وطورها (الجزء المظلل في أوربيتالات  $d$  ذو طور سالب). ويوضح الشكل نظام ذرة الهيدروجين؛ حيث يبعد الإلكترون (-) عن النواة (+) بمسافة  $r$ ، ويحدد مكانه في نظام الإحداثيات القطبية بزاويتين هما  $\theta$  و  $\phi$  ويبعد  $r$ .

## تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء

علوم الكيمياء والفيزياء. والقارئ قد يرى أهمية الاستزادة في المعرفة بالرجوع إلى أحد المراجع في هذا الموضوع، والمذيل بها هذا الكتاب.

وأهم ما يميز الأوربيتالات المختلفة هو ما يُعرف بالطور phase، وهو موضَّح بالإشارات الموجبة والسالبة على أشكال الأوربيتالات كالمبينة بالشكل ١-٣.

جدول ١-٣: الجزء الزاوي للأوربيتالات.

مقدار ثابت		$s$
$\cos \theta$	$z$	
$\sin \theta \cos \varnothing$	$x$	$p$
$\sin \theta \sin \varnothing$	$y$	
$(3 \cos^2 \theta - 1) z^2$	$2z^2 - x^2 - y^2$	
$\sin \theta \cos \theta \cos \varnothing$	$xz$	
$\sin \theta \cos \theta \sin \varnothing$	$yz$	$d$
$\sin^2 \theta \cos 2\varnothing$	$x^2 - y^2$	
$\sin^2 \theta \sin^2 \varnothing$	$xy$	

فالأوربيتالات الذرية تعتبر متجهات يمكن تصنيف أجناس تماثلها على الذرة المركزية لأي بيئة تماثل. فمثلاً في حالة جزيء الماء، يمكن معرفة أجناس الأوربيتالات الذرية على ذرة الأكسجين في البيئة  $C_{2v}$  كما يلي:

## روعة التماثل في الكيمياء

لا تتغير إشارة أوربيتال  $s$  ذي الطور الموجب بفعل عمليات تماثل المجموعة  $C_{2v}$ ،  
والجدول التالي يوضح هذا الأثر على باقي الأوربيتالات:

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$	
$s, p_z, d_z^2, d_{x^2-y^2}$	1	1	1	1	$a_1$
$d_{xy}$	1	1	-1	-1	$a_2$
$p_x, d_{xz}$	1	-1	1	-1	$b_1$
$p_y, d_{yz}$	1	-1	-1	1	$b_2$

وإذا ما فحصنا جدول السمات في حالة المجموعة النقطية  $C_{3v}$  المعبرة عن شكل  
جزيء النشادر الهرمي  $NH_3$ ، يمكننا بمجرد النظر معرفة أجناس تماثل الأوربيتالات  
الذرية على ذرة النيتروجين في بيئة التماثل  $C_{3v}$ .

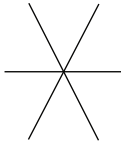


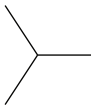
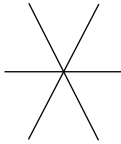


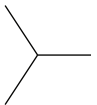
$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$a_1$	1	1	1	$z$	$z^2, x^2 + y^2$
$a_2$	1	1	-1	$R_z$	
$e$	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

كل أوربيتال على حدة	$s, p_z, d_{z^2} \rightarrow a_1$
الاثنان معًا بين قوسين	$(p_x, p_y) \rightarrow e$
الاثنان معًا بين قوسين	$(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) \rightarrow e$
الاثنان معًا بين قوسين	$(d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow e$

وأهمية معرفة جنس التماثل لهذه الأوربيتالات ذات قيمة في بناء الأوربيتالات  
الجزيئية؛ حيث تتفاعل الأوربيتالات الذرية على ذرتين مختلفتين لتكوين الأوربيتالات  
الجزيئية فقط إذا كانت الأوربيتالات الذرية لها نفس أجناس التماثل.

والجدول التالي يشمل خواص التحويل Transformation Properties للأوربيتالات  
المختلفة في حالة التماثل المختلفة بمراجعة جدول السمة الخاص بكل تماثل:



	$O_h$	$C_{4v}$	$D_{4h}$	$D_{3h}$
من المساحة الثالثة في جداول السمات	 <div> <math>s</math>  <math>p_x</math>  <math>p_y</math>  <math>p_z</math> </div>	 <div> <math>a_{1g}</math>  <math>e</math>  <math>t_{1u}</math> </div>	 <div> <math>a_{1g}</math>  <math>e_u</math>  <math>a_{2u}</math> </div>	 <div> <math>a_1</math>  <math>e'</math>  <math>a_z''</math> </div>
من المساحة الرابعة في جداول السمات	 <div> <math>d_{z^2}</math>  <math>d_{x^2-y^2}</math>  <math>d_{xy}</math>  <math>d_{xz}</math>  <math>d_{yz}</math> </div>	 <div> <math>e_g</math>  <math>a_1</math>  <math>b_1</math>  <math>b_2</math>  <math>e</math>  <math>t_{2g}</math> </div>	 <div> <math>a_{1g}</math>  <math>b_{1g}</math>  <math>b_{2g}</math>  <math>e_g</math> </div>	 <div> <math>a_1'</math>  <math>e'</math>  <math>x^2-y^2</math>  <math>xy</math>  <math>xz</math>  <math>yz</math>  <math>e''</math> </div>

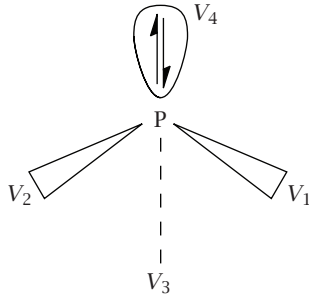
### (٣) بناء الأوربيتالات المهجنة (H.O.'s) Hybrid Orbitals

الذرة المركزية في أي جزيء كيميائي تتجهن أوربيتالاتها الذرية فيما بينها لتوليد أوربيتالات مهجنة تكون أكثر تحديداً وتوجيهاً في الفراغ، ونوع الهجين المتولد هو الذي يحدد الشكل الهندسي للجزيء؛ فالأوربيتالات الذرية الخارجية في ذرة الفسفور (P) في جزيء ثلاثي كلوريد الفسفور  $\text{PCl}_3$  الهرمي الشكل المنتمي إلى المجموعة النقطية  $C_{3v}$  هي  $s, p, d$ . فأَيُّ منها يتجهن ليعطينا هذا الشكل الهرمي حول ذرة الفسفور؟

سندرس الآن طريقة الإجابة عن هذا السؤال.

(أ) مثال جزيء ثلاثي كلوريد الفسفور:

أولاً: اعتبر المتجهات  $V_1, V_2, V_3, V_4$  حول ذرة الفسفور:



وطبقاً لعدد الإلكترونات الخمسة الخارجية في ذرة الفسفور، فإن أوربيتال منها  $V_4$  سيمثل إلكترونين متزاوجين، وكلٌّ من  $V_1, V_2, V_3$  يشغل إلكترون واحد قابل للتفاعل مع ثلاثة إلكترونات من ثلاث ذرات من الكلور.

**ثانيًا:** نكوّن تمثيلة مزيّدة للمتجهات الأربعة حول ذرة (P) كما يلي:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix}$	4 أثر عملية E	1 أثر $C_3$	2 أثر مرور $\sigma_{v(1)}$

$$E \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix}, \quad x_E = 4,$$

$$C_3 \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_3 \\ V_1 \\ V_2 \\ V_4 \end{pmatrix}, \quad x_{C_3} = 1,$$

$$\sigma_{v(1)} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_3 \\ V_2 \\ V_4 \end{pmatrix}, \quad x_{\sigma_{v(1)}} = 2.$$

## روعة التماثل في الكيمياء

فتأثير عمليات التماثل على المتجهات الأربعة توضّحه مصفوفات التحويل كالاتي:

تأثير  $E =$  يترك كل المتجهات في مكانها وعددها 4.

تأثير  $C_3 =$  يترك فقط المتجه  $V_4$  في مكانه؛ وبالتالي فالسمة هي 1.

تأثير  $\sigma_{v(1)} =$  يمر في  $V_4, V_1$  فيتركهما في مكانهما؛ وبالتالي فالسمة هي 2. وعليه، ففئة السمات في هذه الحالة هي:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma(v_1, v_2, v_3, v_4)$	4	1	2

هذه السمات غير موجودة في جدول السمات للبيئة  $C_{3v}$ ؛ لذا وجب تحليلها لمعرفة مشتملاتها من أجناس التماثل في المجموعة  $C_{3v}$ .

**ثالثاً:** تحليل التمثيلة إلى مكوناتها:

من خواص السمات أمكن استنتاج معادلة التحليل الآتية:

$$W_i = \frac{1}{h} \sum_{\text{classes}} (n * \chi_{\text{red}} * \chi_{\text{irr}}),$$

حيث:

$W_i$  هي عدد مرات وجود جنس التماثل في هذه التمثيلة.

$h$  هي رتبة المجموعة النقطية، وهي مجموع عمليات التماثل.

$\sum_{\text{classes}}$  هي مجموع أصناف التماثل، وهي في هذه الحالة ثلاثة أصناف؛ هي:  $E, (2C_3), (3\sigma_v)$ .

$n$  هي عدد العمليات في كل صنف، وهي 1، 2، 3 للأصناف الثلاثة على الترتيب:  $E$

و  $C_3$  و  $\sigma_v$ .

$\chi_{\text{irr}}$  هي السمة الخاصة بالصنف بالنسبة لكل جنس تماثل.

## تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء

$\chi_{\text{red}}$  هي القيم المستنتجة في «ثانيًا».

وعليه:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$a_1$	$\frac{1}{6}[(1 * 4 * 1) + (2 * 1 * 1) + (3 * 2 * 1)]$			$= \frac{12}{6}$
$a_2$	$\frac{1}{6}[(1 * 4 * 1) + (2 * 1 * 1) + (3 * 2 * -1)]$			$= \text{zero}$
$e$	$\frac{1}{6}[(2 * 4 * 1) + (2 * 1 * -1) + (3 * 2 * 0)]$			$= \frac{6}{6} = 1$

$$\therefore \Gamma_{(v_1, v_2, v_3, v_4)} = 2a_1 + e.$$

أي وجب أن نحلل  $[4 \ 1 \ 2]$  بالاستعانة بجدول السمة  $C_{3v}$

إلى عدد  $2a_1$   $[2 \ 2 \ 2]$

وإلى عدد  $e$   $[2 - 1 \ 0]$

ومجموعهما يعطينا  $[4 \ 1 \ 2]$ .

هذا التحليل يخبرنا بأنه إذا كنا نريد أن نكوّن هجيناً على ذرة الفسفور لتكوين الشكل الهرمي، فعلينا اختيار أوربيتالين ذريين لهما التماثل  $a_1$ ، بالإضافة إلى أوربيتال واحد له جنس التماثل  $e$ .

وبنظرة فاحصة لجدول سمات المجموعة النقطية  $C_{3v}$  يمكننا تلخيص النتائج كما

يلي:

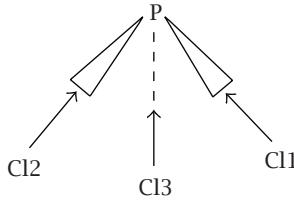
$C_{3v}$	
$2a_1$	$s, p_z, d_{z^2}$
$e$	$(x, y) (d_{x^2-y^2}, d_{xy}) (d_{xz}, d_{yz})$

روعة التماثل في الكيمياء

فعلينا اختيار  $2a_1$ ,  $e$  من الأوربيتالات المتاحة، وهي عديدة.  
والاختيارات هي:

$$\begin{aligned} sp_z(p_x, p_y) &= sp^3, \\ sp_z(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) &= spd^2, \\ sp_z(d_{xz}, d_{yz}) &= spd^2, \\ sd_{z^2}(p_x, p_y) &= sp^2d, \\ sd_{z^2}(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) &= sd^3, \\ sd_{z^2}(d_{xz}, d_{yz}) &= sd^3. \end{aligned}$$

فكل هذه الاحتمالات موجودة، وتمكننا من الحصول على الشكل الهرمي المطلوب.  
إن الأوربيتالات الثلاثة المكوّنة للشكل الهندسي الهرمي حول ذرة الفسفور تحتاج أن تتشبع بثلاثة إلكترونات من ثلاث ذرات كلور، كلٌّ منها يقترب من الأوربيتالات الثلاثة المتاحة بحيث يحقق أكبر قدر من التفاعل.



وهذه الذرات الثلاث سيكون لها مجتمعةً نوع التماثل  $\Gamma_{3Cl} = a_1 + e$ ، فإذا ما عولجت بنفس الطريقة السابقة باعتبار متجهات الرابطة على الفسفور، وعددها ثلاثة،

فسنحصل على:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{3Cl}$	3	0	1

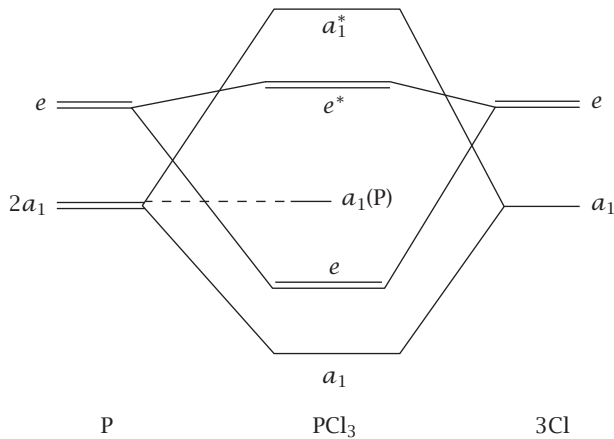
وبتحليلها سنحصل على:

$$a_1 + e,$$

$$a_1 \quad 1 \quad 1 \quad 1,$$

$$e \quad 2 \quad -1 \quad 0.$$

هذه الأوربيتالات الثلاثة على كل من  $P$ ,  $3Cl$  تتفاعل فيما بينها لتكوين مخططات التركيب لجزيء  $PCl_3$  كما يوضحها المخطط الآتي:

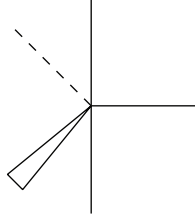


مخطط أوربيتالات جزيء  $PCl_3$ .

وتسمى في هذه الحالة أوربيتالات ذرات الكلور الموجه للتفاعل مع ذرة الفسفور بأوربيتالات المجموعة Group Orbitals، ويلاحظ في المخطط أعلاه وجود أوربيتال

## روعة التماثل في الكيمياء

غير رابط على الجزيء، تماثله  $(a_1)$ ، بجانب أوربيتال رابط  $a_1$ ، وأوربيتال مفكك antibonding  $a_1^*$ ، وكذلك أوربيتال رابط تماثله  $e$ ، وعكسه  $e^*$ .  
وبنفس الطريقة يمكن معالجة الأوربيتالات الجزيئية لمعرفة مخططاتها، التي تسمى مستويات الطاقة، إذا ما اعتبرنا الترتيب حسب طاقة الأوربيتالات المختلفة.  
(ب) حالة جزيء  $PF_5$ :



$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_\sigma$	5	2	1	3	0	3

وتختصر بالتحليل المماثل للحالة (أ) إلى:

$$\Gamma_\sigma = 2a'_1 + a''_2 + e'.$$

والفسفور يمكنه استخدام  $d, p, s$ .

$2a'_1$	$s, d_{z^2}$
$a''_2$	$p_z$
$e'$	$(p_x, p_y), (d_{xy}, d_{x^2-y^2})$



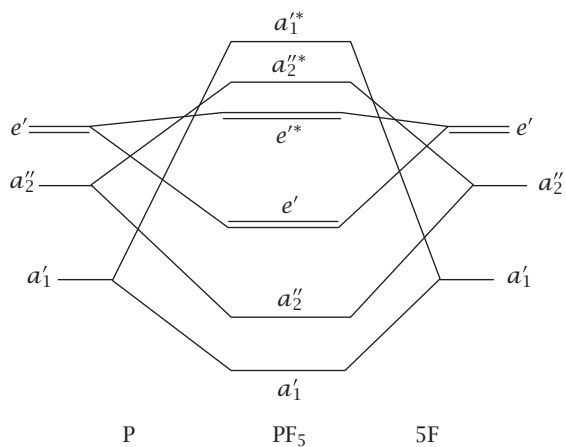
تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء

$$spd^3 \text{ أو } sdp^3$$

و

$$\Gamma_{\text{bond}} = 4a'_1 + 2a''_2 + 2e'.$$

ويكون مخطط مستويات الجزيء كالتالي:

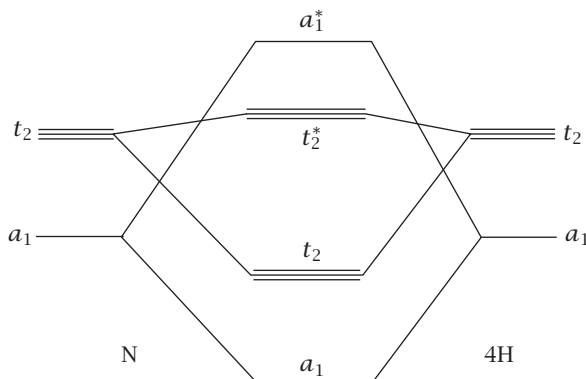


(أ) جزيء  $\text{NH}_3$  يعالج بنفس طريقة  $\text{PCl}_3$ .

(ب) الكاتيون  $\text{NH}_4^+$ .

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$\Gamma_\sigma$	4	1	0	0	2	$= a_1 + t_2$
$\Gamma_{\text{bond}}$	8	2	0	0	4	$= 2a_1 + 2t_2$

لذا:



## تمارين

أوجد أنسب الأوربيتالات الذرية التي يمكن للذرة المركزية في الجزيئات التالية أن تستخدمها في تكوين أوربيتالات مهجنة، ثم ارسم مخطط المستويات في هذه الجزيئات:

(أ) جزيء  $\text{BF}_3$  المثلثي المستوي.


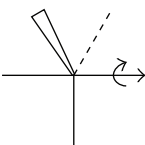
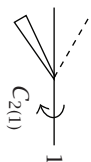
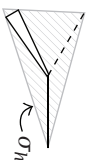
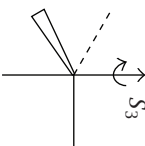
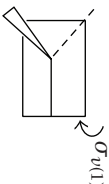
(ب) جزيء خامس فلوريد الفسفور  $\text{PF}_5$  ذو الهرمين المعكوسين المشتركين في قاعدة مثلثية.

(ج) جزيء الأمونيا  $\text{NH}_3$  الهرمي الشكل.

وأخيراً:

(د) شق الأمونيوم الكاتيوني ذو شكل الهرم الرباعي الأوجه.

**حل مختصر:** (أ)  $\text{BF}_3$  له التماثل  $D_{3h}$ ، وبالرجوع إلى جدول السمات  $D_{3h}$  نوجد التمثيلة الزائدة للمتجهات الثلاثة:

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_\sigma$	3	0	1	3	0	1
						

وبتحليلها:

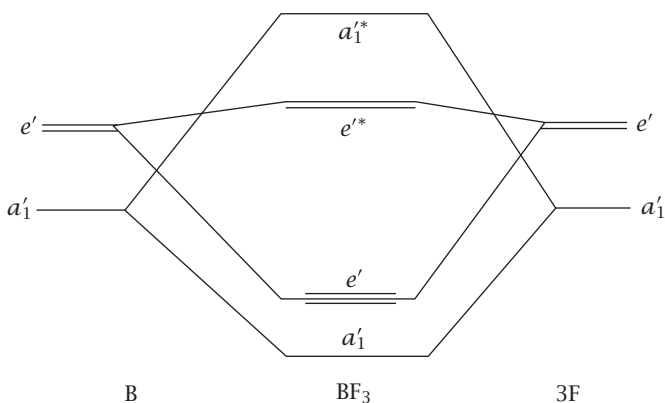
$$\Gamma_{\text{vectors}} = A'_1 + E',$$

$$\begin{array}{c} \hline a'_1 \quad s, d_{z^2} \\ e' \quad (p_x, p_y), (d_{xy}, d_{x^2-y^2}) \\ \hline \end{array}$$

وبالتالي تكون أنسب الأوربيتالات  $sp^2, sd^2, dp^2, d^3$ ، ولعدم وجود أوربيتالات  $d$  متاحة على B، يكون أنسب الاحتمالات هو تهجين النوع  $sp^2$ .  
والروابط حول ذرة البورون تتكون من متجهين؛ واحد  $sp^2$  من B، وواحد موجه من ذرة الفلورين. ويكون بالتالي عدد متجهات الروابط الثلاثة هو 6؛ أي ضعف ما أوجدناه على ذرة البورون؛ لذا:

$$\Gamma_{\text{bond}} = 2a'_1 + 2e'.$$

ثلاثة  $a'_1 + e'$  من البورون، وثلاثة  $a'_1 + e'$  من ثلاث ذرات F، ومنهما نوجد المخطط:



## الخلاصة

تعلمنا أن عمليات التماثل لمجموعة نقطية ما يمكن تمثيلها بفئة من الأرقام العددية تسمى تمثيلة مجردة أو تمثيلة مزيده، والتي تمثل تأثيرات عمليات التماثل على بعض الخواص الاتجاهية مثل المحاور الكارتيزية  $x$ ،  $y$ ،  $z$  أو  $xz$  أو  $R_x$  ... إلخ. كما أن استخدام نظرية المجموعات غالباً ما يتضمن تكوين تمثيلة مزيده، وهي مجموع عدد من التمثيلات المجردة في جدول السمات؛ لذا وجب تحليل هذه التمثيلة المزيده إلى مكوناتها من تمثيلات مجردة، إما بمجرد النظر في بعض الحالات البسيطة أو باستخدام صيغة التحليل:

$$w_i = \frac{1}{h} \sum_{\text{classes}} (n_{xR} x_{\text{irr}}).$$

والتي عرفت مكوناتها من قبل في ص (٦٠).

## (٤) طيف الأشعة تحت الحمراء IR، وإزاحة رامان Raman Shift

عندما تتفاعل الجزيئات الكيميائية مع الأشعة تحت الحمراء (الحرارة المستشعرة بالتعرض لضوء الشمس كمثال) تنتج حركات اهتزازية هي عبارة عن متجهات يمكن استنتاج تماثلها؛ ومن ثم يمكن معرفة ما إذا كانت هذه الاهتزازات ستظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء لها. وسنأخذ مثلاً بسيطاً لتوضيح الفكرة وأسلوب الاستنتاج. الجزيئات الكيميائية يمكنها عمل ثلاثة أنواع من الحركات:

- (أ) حركات انتقالية في اتجاهات  $x$ ،  $y$ ،  $z$  الممثلة في جداول السمات، وتماثلها بالتالي نعرفه من فحص هذه الجداول.
- (ب) ثلاث حركات دورانية  $R$  حول المحاور، وأيضاً تماثلها معروف، ومجموع الحركات الانتقالية والدورانية في الجزيئات المتشعبة (غير الخطية) عددها 6. أما في حالة الجزيئات الخطية فهي خمس (ثلاث انتقالية واثنان فقط دورانيتان حول المحاور المتعامدة على الخط الواصل بين الذرات).

(ج) حركات اهتزازية تعتمد على عدد ذرات الجزيء نستنتجها بالمعادلة:

$$\begin{aligned}\text{Vib} &= 3N - 6, \\ &= 3N - 5.\end{aligned}$$

حسب شكل الجزيء. و  $N$  هي عدد الذرات، أما العدد 3 فهو يدل على إحداثيات كل ذرة  $(x, y, z)$ . وفي حالة جزيء الماء فإن عدد الحركات الاهتزازية سيكون:

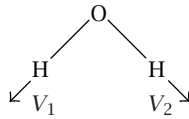
$$\text{Vib} = 3 \times 3 - 6,$$

أي ثلاث حركات اهتزازية.

لكن هل هذه الاهتزازات، التي تسمى طريقة الاهتزاز mode of vibration، ستكون إيجابية في تفاعلها مع الأشعة تحت الحمراء فيظهر لها طيف يسمى طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء؟

هذا ما سنراه فيما يلي بصورة مبسطة يمكن تعميمها على أي جزيء فيما بعد. وهنا سنتوقع الطيف نظرياً بناءً على شكل هندسي متوقع للجزيء. ثم نناظر هذا الطيف بما هو مقيس معملياً. فإذا تطابق النظري مع العملي، فإن التركيب يكون كما توقعنا. والكيمياء التحليلية في مشمولها الأعم هي علم لا يهتم بقياس تركيزات المواد فحسب، بل أيضاً بمعرفة تكوينها الشكلي الهندسي.

(١-٤) الشد في روابط جزيء الماء



يمثله المتجهات  $V_2, V_1$ .

## تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء

ونُجري عليها عمليات التماثل للمجموعة النقطية  $C_{2v}$  التي ينتمي إليها جزيء الماء؛ وذلك لتكوين تمثيلة.  
وكما حدث سابقاً:

$$E \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix}, \quad \therefore x_E = 2,$$

$$C_2^z \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_2 \\ V_1 \end{pmatrix}, \quad \therefore x_{C_2^z} = 0,$$

$$\sigma_v^{xz} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_2 \\ V_1 \end{pmatrix}, \quad \therefore x_{\sigma_v^{xz}} = 0,$$

$$\sigma_v^{yz} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix}, \quad \therefore x_{\sigma_v^{yz}} = 2,$$

$C_{2v}$	$E$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$	
$\Gamma_{\text{vib}}$	2	0	0	2	$= a_1 + b_2$

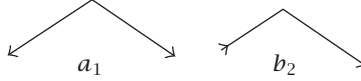
بالنظر إلى جدول سمات  $C_{2v}$  سنجد أن اهتزازات الشد هي:

$$a_1 = 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1,$$

$$b_2 = 1 - 1 - 1 \quad 1.$$

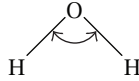
روعة التماثل في الكيمياء

الأولى تامة التماثل، والثانية لها جنس التماثل  $b_2$ .  
يمكن تمثيلهما بالصورة:



#### (٢-٤) الاهتزاز بين الروابط Deformation modes

هو حركة اهتزازية تقلل وتزيد من الزاوية بين الرابطتين، ويمثلها متجه ذو رأسين.



هذا المتجه لن ينتقل من مكانه بفعل عمليات التماثل الأربع (عملية  $\sigma_v^{xz}$  أو  $C_2^z$  ستنقل النصف الأيمن مكان الأيسر وهكذا)؛ وبالتالي فإن هذا المتجه سيكون تام التماثل  $a_1$ . وعليه، توجد طريقة واحدة للاهتزاز المشوه للزاوية بين الروابط.

#### (٣-٤) تطبيق قواعد الاختيار Selection Rules

هذه القواعد تعتمد على تكامل لثلاث كميات نعبر عنها بتمائلها:

$$\Psi_g = a_1 \text{ (أ)}$$

الحالة الاهتزازية للجزيء قبل تفاعله مع الأشعة تحت الحمراء، وهي دائماً تامة التماثل.

$$\Psi_E = 2a_1 + b_2 \text{ (ب)}$$

وهي طرق الاهتزازات المختلفة في جزيء الماء، والتي تم إيجاد تماثلها أعلاه.



(ج) مؤثر operator بنقل الحركة من  $\Psi_g$  إلى  $\Psi_E$ ، ويسمى العزم المتردد بين القطبين Oscillating dipole moment ( $\vec{\mu}$ )، وله ثلاث مركبات في اتجاهات  $x, y, z$ :

$$\vec{\mu}_x \text{ و } \vec{\mu}_y \text{ و } \vec{\mu}_z$$

وتماثلها يشبه تماثل المحاور  $x$  و  $y$  و  $z$ .

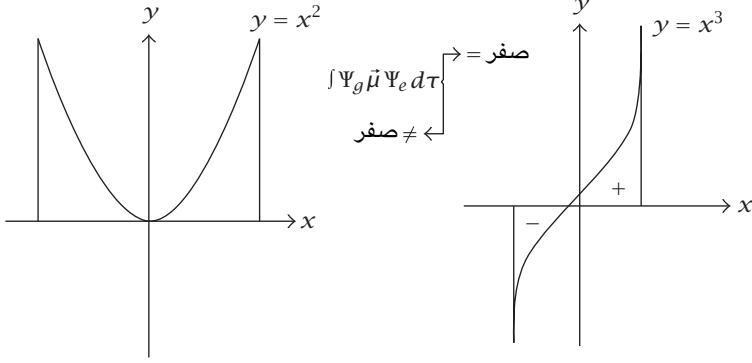
وقاعدة الاختيار تقول لنا متى سيكون حاصل الضرب  $\Psi_g \mu \Psi_E$  دالة تامة التماثل ( $a_1$ )، أو غير تامة التماثل (أي جنس تماثل آخر غير  $a_1$ ). فإذا كان حاصل الضرب تام التماثل، فسيكون لتكاملها مساحة تحت المنحنى (انظر شكل ٣-٢)، ويظهر لطريقة الاهتزاز مساحة تحت منحنى الامتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء مثل:

$$\begin{array}{rcl} \Psi_g & = & a_1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \\ \mu_z & = & a_1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \\ \Psi_E & = & a_1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \\ \hline \Psi_g \mu_x \Psi_E & = & a_1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \end{array}$$

وعليه ستكون الاهتزازات من جنس  $a_1$  نشطة في الطيف، أما الاهتزازات من النوع  $b_1$  فستكون أيضًا نشطة؛ نظرًا لأنه توجد مركبة حركة مترددة  $\vec{\mu}_y$  لها نفس نوع التماثل للحركة الاهتزازية  $b_1$ .

$$\begin{array}{rcl} \Psi_g(a_1) & 1 & 1 \quad 1 \quad 1 \\ \mu_y(b_2) & 1 & -1 \quad -1 \quad 1 \\ \Psi_E(b_2) & 1 & -1 \quad -1 \quad 1 \\ \hline (\Psi_g \mu_y \Psi_E) & 1 & 1 \quad 1 \quad 1 \end{array}$$

## روعة التماثل في الكيمياء



تكامل دالة زوجية

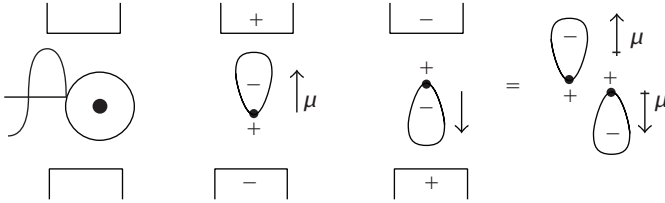
مساحتها لا تساوي صفراً.

تكامل دالة فردية

فالمساحة أعلى محور  $x$  تتلاشى بجمعها  
 جبرياً مع المساحة أسفل محور  $x$ ،  
 والحصيلة هي مساحة = صفراً.

شكل ٣-٢: تكامل الدالة الفردية وتكامل الدالة الزوجية.

يمكن تشبيه  $\vec{\mu}$  بالصورة الآتية، وهي تفاعل الضوء المتردد وكأنه مكثف متردد الإشارة ( $\pm$ )، مع توزيع متماثل للشحنة الإلكترونية:



لذلك يسمى  $\vec{\mu}$  بالعزم المتردد بين القطبين.

## (٤-٤) إزاحة رامان

وهي نوع من القياسات يعبر عن تشتت الضوء المرئي عندما يتفاعل مع الجزيء ليزاح الضوء المشتت عن الضوء الساقط على الجزيء بمقدار يساوي قدر الطاقة الضوئية اللازمة لعمل الحركة الاهتزازية.

وبنفس طريقة الأشعة تحت الحمراء يمكن معرفة نشاط أثر رامان على جزيء الماء، وذلك بأن يحل المؤثر  $\alpha_{ij}$  محل  $\bar{\mu}$ .

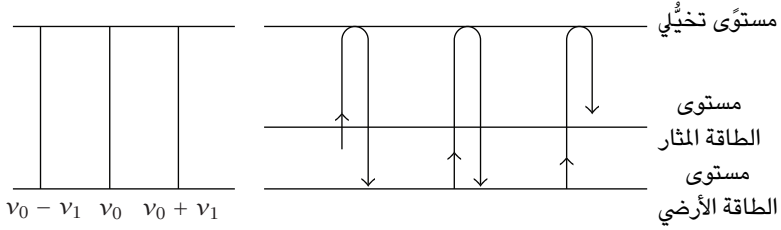
و  $\alpha_{ij}$  لها ست مركبات، هي:  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{xz}$ . ونُعبّر عن مدى سهولة تتبع حركة الإلكترونات على الجزيء نتيجة تأثير المركبة الكهربائية للأشعة الضوئية. وتسمّى مؤثر الاستقطابية، وجنس تماثلها هو نفسه جنس تماثل  $xz, xy, yz, xx, yy, zz$ ، وأي مركبة أخرى في جداول السمة مثل  $x^2 \pm y^2$ ؛ وعليه، فإن الحركات الثلاث الاهتزازية لجزيء الماء، وهي  $2a_1 + b_2$ ، ستكون أيضاً نشطة، وتظهر في أطياف رامان لجزيء الماء كما في الجدول:

	IR, cm <sup>-1</sup>	Raman, cm <sup>-1*</sup>	
$b_2$ (str)	3756	3756	(غير مستقطبة)
$a_1$ (str)	3657	3657	(مستقطبة)
$a_1$ (bending)	1595	1595	(مستقطبة)

\* طريقة الاهتزاز ( $a_1$ ) لا تغير من استقطاب الضوء.

وبالرغم من ظهور كل الاهتزازات في كلٍّ من طيف الأشعة تحت الحمراء وإزاحة رامان، فإن رامان تقدّم معلومة مفيدة عن نوع الاهتزازة؛ وهي خاصية الاستقطاب للضوء. فكل الحركات الاهتزازية ذات جنس التماثل التام لا تغير من استقطابية الضوء الساقط على الجزيء، ويطلق على هذه الحركات الاهتزازية خاصية مستقطبة، وكل ما عداها يكون غير مستقطب. وللإستزادة في المعلومات المتخصّصة يمكن للقارئ الرجوع إلى المراجع في هذا الموضوع، والمذيل بها هذا الكتاب.

## روعة التماثل في الكيمياء



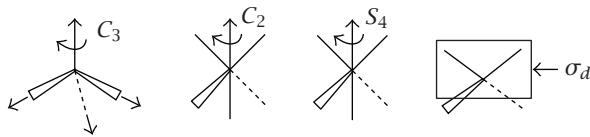
شكل ٣-٣: إزاحة الضوء في أطياف رامان.

### تفاعل الضوء المرئي مع الجزيئات:

- (أ) تفاعل مرن: الطول الموجي للضوء الساقط = الطول الموجي للضوء المشتت  
(ب) تفاعل غير مرن:

- (١) الطول الموجي المشتت (يحمل طاقة أقل) أطول من الساقط، ويسمى إزاحة ستوك  $\text{Stokes Shift}$ .  
(٢) الطول الموجي المشتت (ذو الطاقة الأكبر) أقصر، ويسمى إزاحة معكوس ستوك  $\text{Anti-Stokes}$ .

**تمرين محلول:** أثبت النتائج التالية لطيف الامتزاز لشد مجموعات CO لمترابك رباعي كربون النيكل  $\text{Ni(CO)}_4$ ، وله شكل رباعي أوجه:



## تطبيقات نظرية المجموعات في الكيمياء

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$\Gamma_{\text{str}}$	4	1	0	0	2	$= a_1 + t_2$
$\Gamma_{\text{ben}}$	6	0	2	0	2	$= a_1 + E + t_2$

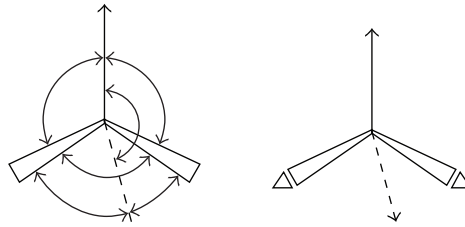
	IR	R	تماثل أو طريقة الاهتزاز
$a_1$	-	+	(مستقطبة)
$e$	-	+	(غير مستقطبة)
$t_2$	+	+	(غير مستقطبة)

ويلاحظ من هذه النتائج أهمية قياسات رامان المكملة لقياسات طيف الأشعة تحت الحمراء؛ حيث يظهر طيف IR حزمة امتصاص واحدة بينما رامان ثلاث حزم، إحداها مستقطبة للضوء ( $a_1$ ).

**الحل المختصر:** نبدأ بإثبات النتائج المعطاة؛ وذلك بتحليلها باستخدام المعادلة:

$$w_i = \frac{1}{h} \sum_{\text{classes}} (n x_{\text{red}} x_{\text{irr}})$$

حيث  $h = 24$ .



شكل ٣-٤: التقوس في الروابط يمثّل بأسهم ذات رأسين وعددها 6، والشد في الروابط وعددها 4.

روعة التماثل في الكيمياء

ثم نطبق قواعد الاختيار:

$$IR(\Psi_i \mu \Psi_g),$$

$$R(\Psi_1 \alpha \Psi_g).$$

ولتطبيق قواعد الاختيار يُلاحَظ أنه في حالة ضرب

$$\Psi_{a_1} * \mu_{(x,y,z)} * \Psi_{t_2}$$

نجد أن  $t_2 * t_2$  ينتج عنها التمثيلة:

	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$t_2 * t_2$	9	0	1	1	1

والتي يجب تحليلها باستخدام المعادلة لمعرفة ما إذا كانت تحتوي على  $a_1$ ، وفي هذه الحالة تكون نشطة إذا احتوت على  $a_1$ . ونلاحظ أن  $\mu_{(x,y,z)}$  لها التماثل  $t_2$  أيضًا.

## قائمة لبعض جداول السمة للمجموعات ذات النقطة

$C_{2h}$	$E$	$C_2$	$i$	$\sigma_h$		
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	$yz, zx$
$A_u$	1	1	-1	-1	$x$	
$B_u$	1	-1	-1	1	$x, y$	

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$zx$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (yz, zx)$

روعة التماثل في الكيمياء

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(yz, zx)$

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	$zx$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	$yz$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y$	
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$x$	

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A_1'$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(xy)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(yz, zx)$



$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_{2'}$	$2C_{2''}$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$(R_x, R_y)$	$yz, zx$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$	

روعة التماثل في الكيمياء

$D_{2d}$	$E$	$2S_4$	$C_2$	$2C_{2'}$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$z$	$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(yz, zx)$

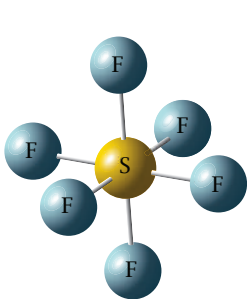
$D_{3d}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$i$	$2S_6$	$3\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1		
$E_g$	2	-1	0	2	-1	0		$(x^2 - y^2, xy)(yz, zx)$
$A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1		
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0		$(x, y)$

$D_{4d}$	$E$	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	$C_2$	$4C_{2'}$	$4\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	1	-1	-1		
$B_1$	1	-1	1	-1	1	1	-1		
$B_2$	1	-1	1	-1	1	-1	1	$z$	
$E_1$	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	$(x, y)$	
$E_2$	2	0	-2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3$	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	$(R_x, R_y)$	$(yz, zx)$

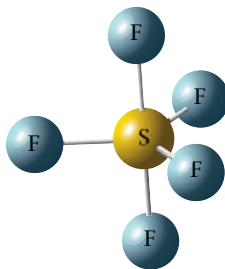
$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		
$E$	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$	$(xy, yz, zx)$

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (= C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1		1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	
$A_{2g}$	1	1	-1	-1		1	1	-1	1	-1		
$E_g$	2	-1	0	0		2	2	0	-1	2		
$T_{1g}$	3	0	-1	1		-1	3	1	0	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_{2g}$	3	0	1	-1		-1	3	-1	0	-1		
$A_{1u}$	1	1	1	1		1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1		1	-1	1	-1	-1	$(x, y, z)$	
$E_u$	2	-1	0	0		2	-2	0	1	-2		
$T_{1u}$	3	0	-1	1		-1	-3	-1	0	1		
$T_{2u}$	3	0	1	-1		-1	-3	1	0	1	$(xy, yz, zx)$	

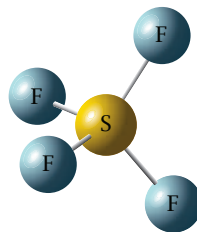
## بعض الأشكال الهندسية المجسمة لبعض الجزيئات الكيميائية



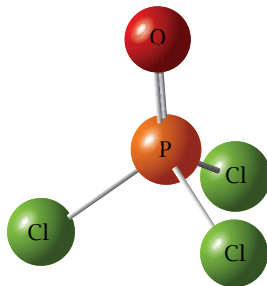
$\text{SF}_6(O_h)$



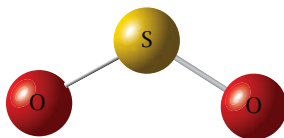
$\text{SF}_5(D_{3h})$



$\text{SF}_4(T_d)$



$\text{POCl}_3(C_{3v})$



$\text{SO}_2(C_{2v})$

# معجم المصطلحات وفهرس

Active	نشط ٧٣
Antibonding	مفكك ٦٤
Anti-Stokes Shift	إزاحة للطاقة الأعلى ٧٦
Antisymmetric	معكوس التماثل (يغير إشارة المتجه من موجب مثلاً إلى سالب) ٤٧
Bending	تقوس (بين الروابط) ٧٧
Bent	مثني ١٤١٤
Bonding	رابط ٦٤٦٤
Bonds	الروابط ١١١١
Cartesian coordinates	الإحداثيات الديكارتية وهي الأبعاد $(x, y, z)$ ٤٣
Center of gravity	مركز الثقل ١٧
Center	مركز ١٥
Character Tables	جداول السمات ٤٣
Character	سمة أو طابع ٤٦
Cyclic	دوراني ٣٣
Deformation modes	اهتزاز بين الروابط (تغيير الزاوية) ٧٢
Depolarized	غير مستقطبة ٧٥
Dihedral	علاقة بينية أو بين الأضلع ٢٠
Distorted	مشوّه ٧٢
Geometry	شكل هندسي ١٨
Group	مجموعة أو زمرة ٢٩
Hexagon	سداسي ١٤
Horizontal	أفقي ٢٢

## روعة التماثل في الكيمياء

Hybrid orbital	أوربيتال مهجن ٤٣
hybrid	مهجن ٤٣
Hybridization	التهجين ٦٨
Inversion	انقلاب حول نقطة ٢٧
Irreducible Representation	تمثيلة مجردة (غير قابلة للاختزال) ٦٩
Linear	خطي ١٤
Matrix	مصفوفة ٤٤
Mode of Vibration	طريقة الاهتزاز ٧٠
Molecular orbital	أوربيتال جزيئي ٤٣
Molecular	جزيئي ??
Octahedral shape	شكل ثماني أوجه ١٤
Octahedron	ثماني أوجه ٣٣
Operator	أمر أو معامل ١٧
Planar	مستوي ١٤
Point group	مجموعة ذات النقطة ٢٩
Point	نقطة ١٥
Polarized	مستقطبة ٧٥
Raman effect	أثر رامان ٥٣
Raman shift	إزاحة رامان ٥٣
Reducible Representation	تمثيلة مزيدة (قابلة للاختزال) ٤٦
Reflection	انعكاس على سطح مرآة (مستوي) ٣٩
Representation	تمثيل ١٠
Rotation	دوران ١٦
Rotational motion	حركة دورانية ٤٨
Seesaw shape	شكل أرجوحة البحر ١٤
Selection Rules	قواعد الاختيار ٧٢
Spectroscopy	علم الطيف ٩
Spectroscopy Infrared	طيف الأشعة تحت الحمراء ٥٣
Spectroscopy Raman	طيف رامان ٧٥
Square	مربع ١٤
Stokes Shift	إزاحة ستوك للطاقة الأقل ٧٦
Stretching	شد في «الروابط» ٧٠
Symmetric	متماثل ٤٧
Symmetry Class	صنف التماثل ٥٠
Symmetry elements	عناصر التماثل ١٣

## معجم المصطلحات وفهرس

Symmetry Operations	عمليات التماثل ١٣
Symmetry Species	جنس التماثل ٥٠
Symmetry	تماثل ٩
Tetragonal pyramid	هرم رباعي القاعدة ٢٥
Tetrahedral shape	شكل رباعي أوجه ١٤
Tetrahedron	هرم رباعي أوجه ٦٦
Theory	نظرية ٩
Totally symmetric	تام التماثل ٤١
Transformation Matrix	مصفوفة التحويل ٤٦
Translational motion	حركة انتقالية ٤٧
Triangular	مثلثي ١٤
Trigonal bipyramid	هرمان معكوسان مشتركان في قاعدة مثلثية ٦٦
Trigonal pyramid	هرم ثلاثي القاعدة ٢٣
T-shape	شكل على حرف T ٢٠
Vertical	رأسي ٢٦
Vibration	اهتزاز ٥٣





## بعض المراجع العلمية

- (1) F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley Interscience, N.Y., 3rd Ed., 1990.
- (2) D. S. Schonland, *Molecular Symmetry*, Van Nostrand, London, 1965.
- (3) L. H. Hall, *Group Theory and Symmetry in Chemistry*, Mc Graw-Hill, N.Y., 1969.
- (4) P. W. Atkins, M. S. Child, and C. S. G. Phillips, *Tables for Group Theory*, Oxford Press, 1970.
- (5) G. Davidson, *Introductory Group Theory for Chem*, Applied Science, London, 1971.
- (6) H. H. Jaffe, and M. Orchin, *Symmetry in Chemistry*, John Wiley, N.Y., 1965.
- (7) M. Orchin, and H. H. Jaffe, *Symmetry, Orbitals, and Spectra*, Wiley Interscience, N.Y., 1971.
- (8) K. F. Purcell, and J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Holt-Saunders International Edition, 1977.
- (9) D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Oxford University Press, N. Y., 1989.
- (10) Many outside Links on the Internet, 2014.



الأستاذ الدكتور محمد صبري أحمد عبد المطلب: أستاذ الكيمياء المتفرغ بكلية العلوم جامعة عين شمس. حاصل على جائزة الدولة التقديرية في العلوم الأساسية عام ٢٠١٣، ووسام العلوم والفنون من الطبقة الأولى (مرتين) عامي ٢٠١٤ و ١٩٨٥، وجائزة الدولة التشجيعية في الكيمياء عام ١٩٨٤؛ وذلك تقديراً لإسهاماته العلمية المتميزة في مجالات الكيمياء الضوئية وعلوم الأطياف والنانوتكنولوجيا والكيمياء الشمسية والبيئة، ولبناء مدرسة علمية منتشرة في العديد من الجامعات والمؤسسات البحثية الوطنية، وتأسيس مركز الطاقة الضوئية ومعامل النانوتكنولوجيا الضوئية والشمسية بجامعة عين شمس، ولدوره في تعميق أواصر العلاقات الدولية بتنظيم ورئاسة مؤتمرات عديدة منذ عام ١٩٩١ في مجال الكيمياء الضوئية والطاقة الشمسية والبيئة، ولمشاركته في العديد من المشروعات البحثية التطبيقية بتمويل من السوق الأوروبية المشتركة وأكاديمية البحث العلمي المصرية وصندوق الشراكة المصرية-الأمريكية.

تخرّج في كلية العلوم جامعة عين شمس عام ١٩٦٦ بتقدير ممتاز مع مرتبة الشرف الأولى، وحصل على الدكتوراه في الكيمياء الطيفية عام ١٩٧٣ من جامعة فريدرش شيلر بألمانيا.

